

NIR-spektroskopische Untersuchungen zum
Phasenverhalten von Decan + CO₂,
Adamantan + CO₂ sowie Octacosan + CO₂
im Temperaturbereich 300 - 450 K
und bei Drücken bis 1 kbar

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
ISSAM SWAID
aus Safad

Bochum Januar 1984



**NIR-spektroskopische Untersuchungen zum
Phasenverhalten von Decan + CO₂,
Adamantan + CO₂ sowie Octacosan + CO₂
im Temperaturbereich 300 - 450 K
und bei Drücken bis 1 kbar**

**DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
ISSAM SWAID
aus Safad**

Bochum Januar 1984

MEINEN ELTERN GEWIDMET

إلى الوالدين

حبا.....

واعترافاً.....



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0006

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung	1
Verzeichnis der Symbole	4
1. Einleitung	6
1.1 Historische Entwicklung und Aufgabenstellung	6
1.2 Einführende thermodynamische Beschreibung binärer Systeme	10
2. Apparatur und Meßverfahren	25
2.1 Einführende Bemerkungen zum Meßverfahren	25
2.2 Gesamtapparatur	27
2.3 Hochdruckzelle	29
2.3.1 Grundsätzliche Bemerkungen zur Konstruktion der Zelle	29
2.3.2 Dimensionierung der Meßzelle	33
2.3.3 Schrauben- und Flanschberechnung	35
2.3.4 Hochdruckfenster und Fenstermaterial	37
2.3.5 Trennsystem	41
2.4 Druckerzeugung und Druckmessung	46
2.5 Bestimmung der Autoklavenvolumina	47
2.6 Rührsystem	48
2.7 Temperieren und Temperaturmessung	51
2.8 Photometrische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung	54
2.9 Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren	56

	Seite
2.10 Ausführung der Messungen	63
2.11 Substanzen	68
3. Meßergebnisse	70
3.1 Meßprogramm	70
3.2 Das System Decan + CO ₂	71
3.3 Das System Adamantan + CO ₂	83
3.4 Das System Octacosan + CO ₂	93
3.5 Fehlerdiskussion	104
4. Korrelation und Diskussion der Löslichkeitsdaten	108
4.1 Berechnungen an Flüssig-Gas-Gleichgewichten	110
4.2 Berechnungen an Fluid-Fest-Gleichgewichten	123
4.3 Statistisch-thermodynamische Beschreibung der Löslichkeit schwerflüchtiger Substanzen in komprimierten Gasen	129
4.4 Abschließende Betrachtungen zum Löslichkeitsverhalten schwerflüchtiger Substanzen in komprimierten Gasen	134
5 Anhang	140
Verzeichnis der Tabellen	167
Verzeichnis der Abbildungen	171
Verzeichnis der Lieferfirmen	176
Literaturverzeichnis	177

Zusammenfassung

Es wurde eine Hochdruckapparatur für Untersuchungen an fluiden Mischsystemen für Drücke bis 2 kbar und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 450 K entwickelt. Durch zwei Fensterpaare, eines am Autoklavenboden und ein weiteres auf etwa halber Höhe, kann die Zusammensetzung zweier koexistierender Phasen spektroskopisch bestimmt werden. Die Konstruktion der Hochdruckfenster erlaubt es, in der Zelle unterschiedliche optische Weglängen einzustellen. Da der Druck mit Hilfe einer Spindelpresse erzeugt und über Hydrauliköl übertragen wird, mußte ein Trennkolben mit einer extrem niedrigen Hysterese und Leckrate entwickelt werden. Ein zweiteiliger Trennkolben mit Teflon als Packungsmaterial, in dem die Spannung mit Hilfe eines Federsystems erzeugt und aufrechterhalten wird, hat sich am besten bewährt. Die Eignung und Einsatzmöglichkeiten weiterer Trennsysteme werden untersucht und diskutiert. Die Bestimmung des Autoklavenvolumens erfolgte induktiv über die Bestimmung der genauen Position des Trennkolbens. Damit sind Eichmessungen in dem homogenen Phasenbereich zur Ermittlung der Absorptionskoeffizienten sowie ihrer eventuellen Abhängigkeit vom Druck, von der Temperatur und von der Zusammensetzung möglich. Ein im Meßraum befindlicher Permanentmagnet wird durch ein äußeres alternierendes Magnetfeld angetrieben, das mit Hilfe eines an den Autoklaven seitlich angebrachten Zweispulensystems erzeugt wird. Damit ist eine intensive Durchmischung

des Autoklaveninhalts gewährleistet.

Die Meßzelle wird mit Hilfe eines aus Kupfer bestehenden Temperiermantels elektrisch geheizt und temperiert; zusätzliche optimierte Heizelemente am Autoklavenboden und an den Zuleitungen wirken der Entstehung von Temperaturgradienten entgegen. Die Meßzelle ist im offenen Küvettenraum des Spektralphotometers Cary 17 H eingebaut.

Zur Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren wird das elektrische Signal unmittelbar hinter dem Detektor abgegriffen, digitalisiert und über ein Interface an einen HP-85 Rechner weitergeleitet. Das Absorptionsspektrum wird geglättet und über einen geeigneten Wellenlängenbereich integriert. Die integrierte Peakfläche wird als Maß für die Konzentration der im betreffenden Wellenlängenbereich absorbierenden Komponente herangezogen.

Mit der beschriebenen Apparatur wurde das Phasenverhalten der binären Systeme Decan + CO_2 (lg-Gleichgewicht), Adamantan + CO_2 (gs-Gleichgewicht) sowie Octacosan + CO_2 (gs- und fl-fl-Gleichgewicht) untersucht, und zwar im Temperaturbereich 323 - 400 K und im Druckbereich 100 - 1000 bar. Zweckmäßigerweise wurde der erste Obertonbereich der CH-Streckschwingung (~ 1650 nm) sowie ihr Kombinationsschwingungsbereich (~ 2300 nm) zur Bestimmung der Konzentration der schwerflüchtigen Komponente herangezogen. Die beobachteten molaren Absorptionskoeffizienten B^λ in den beiden Spektralbereichen sind vom Druck sowie von

der Temperatur und der Konzentration unabhängig; eine geringe Konzentrationsabhängigkeit $B^\lambda(c)$ von etwa 5 % wurde im System Decan + CO_2 beobachtet.

In dem empfindlicheren Kombinationsschwingungsbereich sind Konzentrationen von wenigen $mg.cm^{-3}$ erfaßbar. Optische Schichtdicken zwischen 0,4 und 2,5 cm waren erforderlich. Während das Decan bei 343 K und im Druckbereich 130 bar mit CO_2 in allen Verhältnissen mischbar ist, beträgt die Löslichkeit des Adamantans in CO_2 unter diesen Bedingungen noch weniger als $5 mg.cm^{-3}$. Ebenfalls weist das Octacosan in flüssigem Zustand (bei 343 K) eine verhältnismäßig bessere Löslichkeit auf als im festen Zustand (bei 323,7 K). Die Dampfdichteerhöhung c_2^g/c_2^* (sogenannter Enhancementfactor) der schwerflüchtigen Komponente durch das aufgepreßte CO_2 nimmt mit abnehmender Temperatur sowie zunehmender Molmasse der schwerflüchtigen Komponente zu. Während im System Decan + CO_2 und Adamantan + CO_2 Enhancementfaktoren der Größenordnung 10^2-10^3 beobachtet werden, erreichen sie im System Octacosan + CO_2 Werte zwischen 10^8-10^{10} .

Die $p(c)$ -Isothermen des Systems Decan + CO_2 wurden mit Hilfe der Redlich-Kwong Zustandsgleichung beschrieben. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen lassen sich die $p(c_2^g)$ -Isothermen des gs -Gleichgewichts im System Adamantan + CO_2 ebenfalls mit der RK-Gleichung zufriedenstellend beschreiben. Die experimentellen Ergebnisse sowie ihre Vorausberechnung und Korrelation werden diskutiert.

Verzeichnis der Symbole

A	Integrierte Absorbanz, Helmholtz-Energie
a, b	Redlich-Kwong-Parameter (intensiv)
$\hat{a}, \hat{b}$	RK-Parameter (extensiv)
λ	Über die Wellenlänge integrierter Absorp-
B	tionskoeffizient
B	Zweiter Virialkoeffizient
C	Dritter Virialkoeffizient
c	Konzentration
D	Vierter Virialkoeffizient, Durchmesser,
	optische Weglänge
ds	Durchmesser einer Flanschschraube
G	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
h	Flanschhöhe
$\log(I_0/I)$	Absorbanz
$k(=r_a/r_i)$	Außen- zu Innenradienverhältnis
L	Schraubenlast
Mv	Drehmoment
M	Molmasse
n	Stoffmenge
p	Druck
R	Universelle Gaskonstante
r	Radius
s	Sicherheitsfaktor
T	Temperatur

U	Thermospannung, vergl. Gl.(2.3)
V	Volumen
v	spezifisches Volumen
x	Molenbruch
ϑ, ζ	Anpaßbare Konstanten der Kombinations- regeln für a und b
κ	Isotherme Kompressibilität
λ	Wellenlänge
μ	Chemisches Potential
ϱ	Dichte
σ_{ax}	Axialspannung
σ_B	Streckgrenze
σ_F	Fließgrenze
σ_V	Vergleichsspannung

Indizes

c	Kritische Größe
fl	Fluid
g	Gas
l	Flüssig
LCEP	Unterer kritischer Endpunkt
m	Molare Größe
s	Fest
UCEP	Oberer kritischer Endpunkt
$+$	Idealer Gaszustand
$\alpha, ', ''$	Kennzeichnung von Phasen
$*$	Kennzeichnung des reinen Zustandes

1. Einleitung

1.1 Historische Entwicklung und Aufgabenstellung

Die Trennung und Charakterisierung von Mischungen schwerflüchtiger und/oder thermolabiler Substanzen zählt zu den komplizierten Aufgaben des Chemikers. Ihm stehen hier nur wenige Parameter zur Verfügung, durch die er die Löslichkeit dieser Substanzen in Flüssigkeiten beeinflussen kann.

Nun ist bekannt, daß komprimierte Gase die Dampfdichte solcher schwerflüchtigen Substanzen um mehrere Zehnerpotenzen erhöhen können. Bereits um die Jahrhundertwende war die Möglichkeit bekannt, feste Substanzen wie Metallhalogenide in überkritischem Ethanol und Tetrachlormethan (67) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $T_c = 516,2 \text{ K}$, $p_c = 63,8 \text{ bar}$; CCl_4 : $T_c = 556,4 \text{ K}$, $p_c = 45,6 \text{ bar}$) sowie Quarz in überkritischem Wasser (68) (H_2O : $T_c = 647,30 \text{ K}$, $p_c = 221,1 \text{ bar}$) aufzulösen. Erstaunlicherweise fanden die Lösungseigenschaften überkritischer Gase während der nächsten Jahrzehnte zunächst keine Anwendung z.B. in der Entwicklung eines neuen Stofftrennverfahrens. Anfang der 50er Jahre wurden dann systematische Untersuchungen von Diepen und Scheffer (69) über die Löslichkeit von Naphthalin in komprimiertem Ethylen ausgeführt. Zu gleicher Zeit wurden zahlreiche Arbeiten über die Löslichkeit von Phenantren in komprimierten Gasen bekannt (70).

* Sämtliche in diesem Abschnitt angegebene kritische Daten sind der Literaturstelle 104 entnommen.

Offenbar wurde das technische Interesse an der Ausnutzung überkritischer Gase für die Trennung und Extraktion hochsiedender Substanzen erst Anfang der 60er Jahre durch die Neuentdeckung geweckt, daß 2-Olefine sich bevorzugt in überkritischem, hoch komprimiertem Ethen lösen (66, Beitrag von K. Zosel) (Ethen : $T_c = 282,26 \text{ K}$, $p_c = 50,31 \text{ bar}$). Danach zeichnete sich zwar zunächst nur zögernd, jedoch gegen Ende der 70er Jahre eine rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Fluidextraktion ab. Schwerflüchtige und/oder thermolabile Naturprodukte werden nun in der pharmazeutischen und Genußmittelindustrie in beträchtlichem technischem Maßstab mit überkritischen Lösungsmitteln extrahiert. Hier wird das überkritische CO_2 besonders wegen seiner toxikologischen Unbedenklichkeit bevorzugt eingesetzt. Während überkritisches Toluol ($T_c = 591,72 \text{ K}$, $p_c = 41,08 \text{ bar}$) bei der Extraktion von Kohle Verwendung findet (71-73), bahnt sich eine interessante Entwicklung an, Öl aus Schiefersand mit überkritischen niedermolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Benzolderivaten als Schleppmittel zu extrahieren.

Die attraktiven und bestechenden Vorteile der Extraktion mit überkritischen Lösungsmitteln beruhen nicht nur darauf, daß man die Dichte und damit das Lösungsvermögen des Lösungsmittels durch Druck - und/oder Temperaturänderung beliebig einstellen kann, sondern auch, daß aufgrund der relativ günstigen Transporteigenschaften solcher überkritischen Medien

verglichen mit denen in Flüssigkeiten das stoffliche Gleichgewicht ebenfalls relativ schnell erreicht wird.

Nicht zuletzt diese Vorzüge führten zur Entwicklung einer neuen chromatographischen Analysenmethode, bei der Überkritische Lösungsmittel als mobile Phase Verwendung finden (SFC = Supercritical fluid chromatography). Im Zuge der Entwicklung dieser Methode können zwar nur qualitative, jedoch durchaus nützliche Hinweise über die das Löslichkeitsverhalten bestimmenden Parameter wie Druck, Temperatur sowie das Schleppmittel und seine molekularen Eigenschaften gewonnen werden (74, 75). Aber auch die Diffusion von Substanzen mittlerer Molmasse in fluiden Mischsystemen konnte mit Hilfe der SFC-Methode quantitativ und mit einem vertretbaren technischen Aufwand erfaßt werden (76,77). Anwendungsorientierte Arbeiten (78-86) aber auch systematische Untersuchungen an binären (33, 41-47) sowie ternären Systemen (48, 106) sprechen für die zunehmende Bedeutung der Fluidextraktion (66,93).

Eine genauere Betrachtung dieser experimentellen Untersuchungen führt zur Feststellung, daß die meisten der dort erhaltenen Löslichkeitsdaten entweder als Molen- oder Massenbruch vorliegen. Außerdem liegen nur wenige Arbeiten über das Löslichkeitsverhalten fester Stoffe in Überkritischen Gasen vor. Die Gründe dafür sind die experimentellen Schwierigkeiten, die man bei der Ermittlung von Feststoffkonzentrationen in den hochkomprimierten Gasen hat. Für die Ermittlung der Löslichkeitsdaten in Dichteeinheiten bietet sich

die spektroskopische Analysenmethode an. In jüngster Zeit sind Untersuchungen im UV-Bereich ausgeführt worden über das Löslichkeitsverhalten des Anthracens in verschiedenen Überkritischen hochkomprimierten Lösungsmitteln (95). Spektroskopische Untersuchungen zur Hochdruckpolymerisation des Ethens im nahen Infrarotbereich bewiesen die Eignung dieses Spektralbereichs für die quantitative Analyse (96,56). Um nun das Löslichkeitsverhalten fester sowie schwerflüchtiger Substanzen und deren Dampfdichteerhöhung in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur zu untersuchen, sollte eine spektroskopische Apparatur erstellt werden, mit deren Hilfe auch Eichmessungen zur Bestimmung des jeweiligen Absorptionskoeffizienten möglich sind. Das Löslichkeitsverhalten schwerflüchtiger Substanzen in hochkomprimierten Gasen sollte mit dieser Apparatur untersucht werden.

1.2 Einführende thermodynamische Beschreibung binärer Systeme

Der qualitative Verlauf der Dampfdruckerhöhung einer festen oder flüssigen schwerflüchtigen Substanz beim Aufpressen überkritischer Lösungsmittel kann mit Hilfe eines dreidimensionalen Phasendiagramms wiedergegeben werden. Dieses Löslichkeitsverhalten stellt einen Teil des gesamten Phasenverhaltens des betreffenden binären Systems dar. Solche räumlichen Phasendiagramme wurden unter anderem bei van der Waals, Kohnstamm, Kuenen, Roozeboom (87), aber auch in neueren Arbeiten (88-92) beschrieben. Geläufig und relevant für die meisten Untersuchungstechniken des Löslichkeitsverhaltens ist die dreidimensionale p, T, x -Darstellung eines Phasendiagramms. Im folgenden werden auch $p(T)$ -Projektionen sowie $p(x)$ -Schnitte für $T = \text{const.}$ betrachtet und kurz erläutert, soweit sie für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten binären Systeme relevant sind.

Das einfachste, daher auch oft anzutreffende Phasenverhalten ist das in Abb. 1.1 dargestellte Diagramm, das sogenannte Flüssig-Gas-Gleichgewicht. Hier liegt der kritische Punkt der leichter siedenden Komponente 1 weit oberhalb des Tripelpunktes der höher siedenden Komponente 2 ; deshalb werden in dieser Darstellung nur die Dampfdruckkurven (lg) betrachtet. Sie enden in den jeweiligen kritischen

Punkten der reinen Komponenten C_1 und C_2 . Unterhalb der kritischen Temperaturen der Komponenten erstrecken sich die spindelförmigen $p(x)$ -Kurven über den gesamten Bereich der Zusammensetzung. Oberhalb der kritischen Temperatur der leichter siedenden Komponente 1 lösen sie sich von der zu dieser Komponente gehörenden Ordinate und bilden eine Schleife, innerhalb derer das System zweiphasig (Flüssig-Gas) und außerhalb einphasig bzw. homogen vorliegt. In Abb. 1.1 sind auch einige isotherme $p(x)$ -Schnitte gezeigt. In dem überkritischen Temperaturbereich der Komponente 1 stellt der rechte Kurvenast die Löslichkeit der Komponente 1 in der Komponente 2 (Flüssigkeitsast) dar, der linke dagegen die Löslichkeit der Komponente 2 in 1 (Gasast). Mit zunehmendem Druck erhöht sich die gegenseitige Löslichkeit der beiden Komponenten. Bei einem für die betrachtete Temperatur charakteristischen Druck, dem kritischen Druck, stimmen die beiden koexistierenden Phasen nicht nur in der Zusammensetzung sondern auch in allen weiteren Eigenschaften überein. Das Maximum stellt damit einen binären kritischen Druck dar, der durch bestimmte p_c , T_c und x_c' -Werte charakterisiert wird. Die Gesamtheit aller dieser Punkte bildet im räumlichen Koordinatensystem die binäre kritische Kurve C_1C_2 , die je nachdem wie stark sich die beiden Mischungspartner voneinander unterscheiden mehr oder weniger vom monotonen, nahezu linearen Verlauf abweicht. Die kritische Kurve des in dieser Arbeit

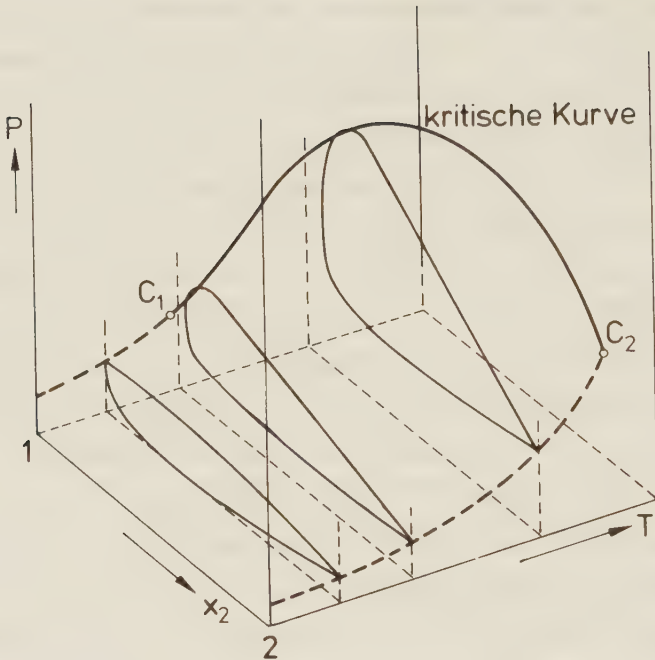


Abb. 1.1 pTx -Darstellung eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase.

untersuchten Systems (Decan + CO_2) beginnt, wie bereits erwähnt, am kritischen Punkt der Komponente 1, durchläuft ein Druckmaximum und endet schließlich am kritischen Punkt der Komponente 2. D.h. mit der Erhöhung der Temperatur verkleinert sich das heterogene Gebiet und zieht sich im kritischen Punkt der höher siedenden Komponente 2 zu einem Punkt zusammen.

Ein weiterer wichtiger Fall ist der, in dem der Tripelpunkt der höher siedenden Komponente 2 viel höher liegt als der kritische Punkt der leichter siedenden Komponente 1. Da nun die beiden Mischungs-partner stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, kann die binäre kritische Kurve, die die beiden kritischen Punkte der reinen Komponenten C_1 bzw. C_2 verbindet, von der Dreiphasenlinie s_2lg unterbrochen werden. Einen Teil des binären Bakhuis-Roozeboom $p(T, x_2)$ -Diagramms, das dem Phasenverhalten des (Adamantan + CO_2)-Systems am nächsten kommt, zeigt Abb. 1.2 (dazu s. 87-89 sowie den Beitrag von R. Koningsveld und G.A.M. Diepen in 93). Die Dampfdruckkurve $(lg)_2$, die Schmelzdruckkurve $(sl)_2$ und die Sublimationsdruckkurve $(sg)_2$ der reinen Komponente 2 schneiden sich in dem für Einkomponentensysteme nicht varianten Tripelpunkt $slg(\Delta)$. Bei der Zugabe einer zweiten Komponente bekommt das System einen zusätzlichen Freiheitsgrad und damit erhält man eine Dreiphasenkurve s_2lg im pTx -Raum. Sie beginnt am Tripelpunkt der höher siedenden Komponente 2 und endet, wenn sie nicht unterbrochen wird, am Quadrupelpunkt, unterhalb der Tripelpunktstemperatur der leichter siedenden Komponente 1 (hier nicht eingezeichnet). Entlang dieser Kurve befinden sich eine gasförmige und flüssige Phase im Gleichgewicht mit einer festen Phase bestehend aus reiner Komponente 2 (gls_2); sie liegen

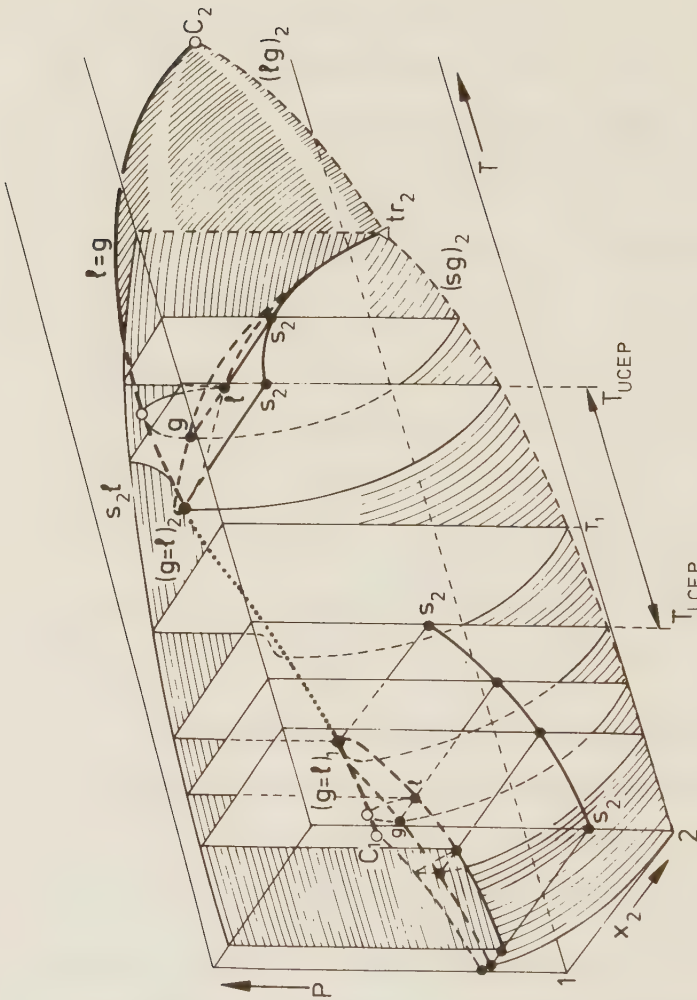


Abb. 1.2 Ein Teil des pT -Bakhuys-Roozeboom-Phasendiagramms für binäre Systeme

C_1, C_2 = kritische Punkte der reinen Komponenten
 tr_1, tr_2 = Tripelpunkte der reinen Komponenten
 $(g=l)_1, (g=l)_2$ = unterer (LCEP) und oberer (UCEP) kritischer Endpunkt

auf einer der x-Achse parallelen Linie. Löst sich die feste Komponente 2 nur sehr wenig in der flüssigen Phase (d.h. der bei tr_2 beginnende Ast der Dreiphasenlinie verläuft zunächst steil zu steigenden Drücken, die beiden fluiden Phasen liegen ganz auf der Seite der Komponente 1 des pTx-Diagramms), so kann es zur Unterbrechung der kritischen Kurve durch die Dreiphasenlinie im oberen kritischen Endpunkt $(g=l)_2$ kommen. In diesem Punkt werden die zwei fluiden Phasen, die gasförmige und flüssige, in Gegenwart einer festen Phase (s_2) identisch. Zu niedrigeren Temperaturen hin steht eine fluide Phase im Gleichgewicht mit einer festen Phase der reinen Komponente 2. Der andere Teil der kritischen Kurve, der am kritischen Punkt der Komponente 1 (C_1) beginnt, trifft ebenfalls die Dreiphasenlinie in dem unteren kritischen Endpunkt $(l=g)_1$. Das Phasenverhalten in dem Temperaturbereich zwischen den kritischen Endpunkten ist von besonderer Bedeutung für die Fluidextraktion fester Stoffe. In diesem Temperaturbereich wurde das Phasenverhalten des Systems Adamantan + CO_2 untersucht. Eine p(T)-Projektion der Abb. 1.2 zeigt Abb. 1.3. Hier steht der Verlauf der kritischen Kurve im Vordergrund. Einen direkten Eindruck über den Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung der fluiden Phase vermitteln die in Abb. 1.4 gezeigten p(x)-Isothermen. Sie geben die in Abb. 1.2 bei T_1 und T_{UCEP} gezeigten p(x)-Schnitte wieder.

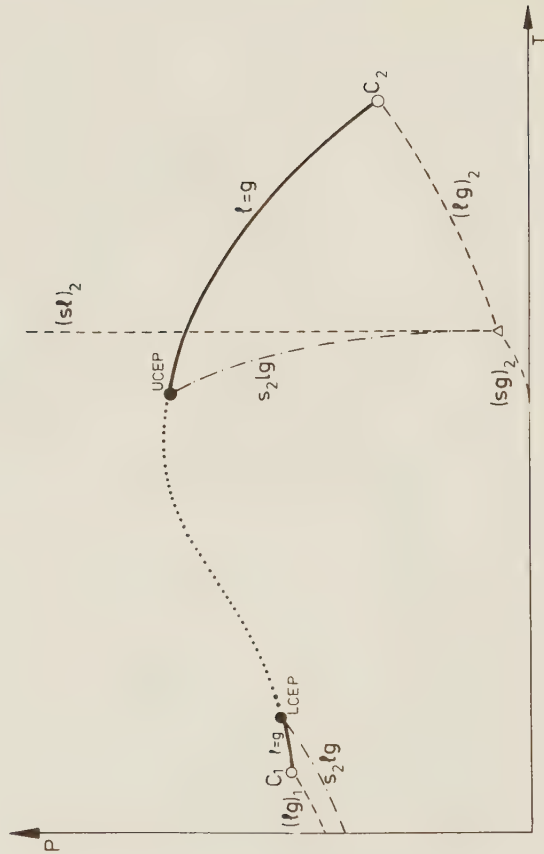


Abb. 1.3 $p(T)$ -Projektion der Abb. 1.2

LCEP = unterer kritischer Endpunkt

UCEP = oberer kritischer Endpunkt

(weitere Bezeichnungen siehe Text)

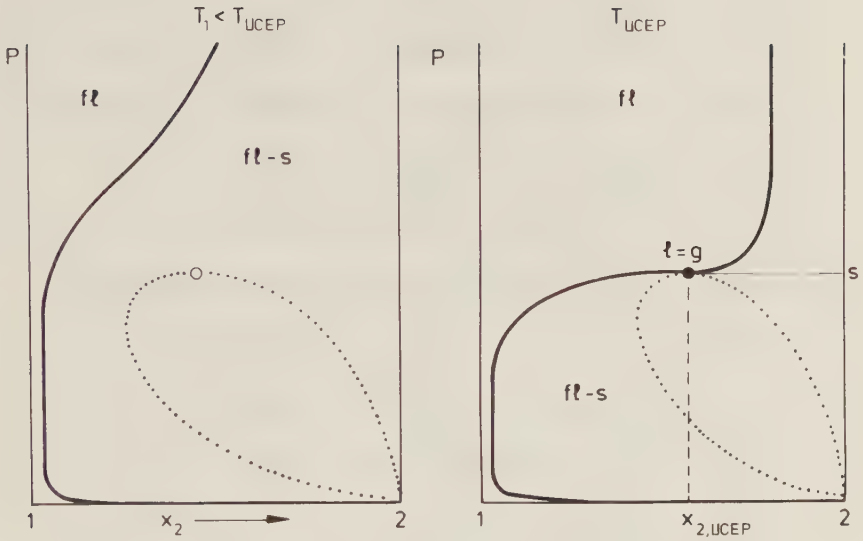


Abb. 1.4 Zwei isotherme $p(x)$ -Schnitte bei der Temperatur T_1 sowie T_{UCEP} in Abb. 1.2; die Isotherme für $T=T_1 = \text{const.}$ ist charakteristisch für den Bereich $T_{LCEP} < T_1 < T_{UCEP}$

Daraus geht hervor, daß bei niedrigen Drücken nur sehr geringe Löslichkeiten in der Gasphase beobachtet werden. Ab einem bestimmten Druckbereich wird durch relativ geringe Druckerhöhung eine deutliche Löslichkeitszunahme beobachtet. Diese Löslichkeitserhöhung ist sehr stark temperaturabhängig. Bei Temperaturen in unmittelbarer Nähe des oberen kritischen Endpunktes (T_{UCEP}) verläuft die $p(x)$ -Isotherme beim Druck p_{UCEP}

nahezu horizontal. Bei höheren Drücken verliert der Druck wiederum an Einfluß auf die Löslichkeit, dort verlaufen die $p(x)$ -Isothermen sehr steil, weisen ein leichtes Löslichkeitsmaximum auf, und bei noch höheren Drücken nimmt die Löslichkeit in der bis zu flüssigkeitsähnlichen Dichten komprimierten fluiden Phase geringfügig ab. Die punktierten Schleifen stellen die bei noch höheren Temperaturen auftretenden lg-Gleichgewichte dar. Ein ähnliches Verhalten wird in der Nähe des unteren kritischen Endpunktes beobachtet.

Abschließend wird der Fall erläutert, in dem die Temperatur des Tripelpunktes der schwerflüchtigen Komponente 2 nur etwas höher liegt als die kritische Temperatur der leichter siedenden Komponente 1. Weiterhin sollen die beiden Komponenten im flüssigen Zustand nicht in allen Verhältnissen mischbar sein, d.h. sie weisen ein Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebiet auf, das oberhalb des Tripelpunktes der Komponente 2 das lg-Gleichgewicht überlagert und dort sogenannte Gas-Gas-Gleichgewichte ausbildet (92).

Abb. 1.5 zeigt eine $p(T)$ -Projektion des dreidimensionalen Phasendiagramms, das dem Phasenverhalten des Systems Octacosan + CO_2 am nächsten kommt. Der Anfang der kritischen Kurve liegt wie üblich am kritischen Punkt der Komponente 2; sie biegt hier direkt in Richtung niedriger Temperaturen ab, durchläuft ein Druckmaximum sowie mit abnehmender Temperatur nacheinander ein Druck- und ein Temperaturminimum. Danach

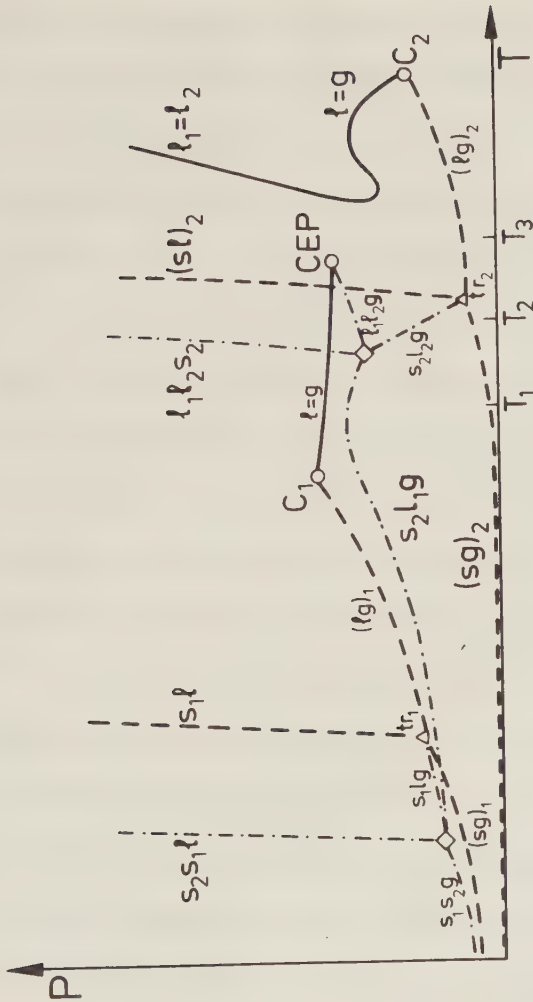


Abb. 1.5 $p(T)$ -Projektion des dreidimensionalen Phasendiagramms binärer ($\text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)-Systeme für $n \geq 20$

tr_1, tr_2 = Tripelpunkte der reinen Komponenten

C_1, C_2 = kritische Punkte der reinen Komponenten

CEP = kritischer Endpunkt, $\diamond$ = Quadrupelpunkt

biegt die Kurve mit zunehmendem Druck mehr oder weniger stark in Richtung höherer Temperaturen ab. Damit liegt ein Gas-Gas-Gleichgewicht zweiter Art vor. Zu dieser Thematik sowie dem kontinuierlichen Übergang zwischen Flüssig-Flüssig- und Gas-Gas-Gleichgewichten siehe (91-93,108). Der andere Teil der kritischen Kurve beginnt am kritischen Punkt der Komponente 1 (C_1) und endet wahrscheinlich oberhalb der Temperatur des Tripelpunktes des Octacosans am kritischen Endpunkt (CEP); dort werden eine Gas- und eine Flüssigkeitsphase in Gegenwart der verbleibenden flüssigen Phase identisch. Um die Verhältnisse im relativ kleinen Temperaturbereich $T_{C1} - T_{CEP}$ übersichtlicher darstellen zu können, wurde die Temperaturskala dort beträchtlich gedehnt. Diese Notwendigkeit wird besonders deutlich bei der Darstellung des dreidimensionalen pT_x -Diagramms. Wichtig für die vorliegende Arbeit ist wiederum das Phasenverhalten oberhalb der kritischen Temperatur der leichter siedenden Komponente 1, weshalb im folgenden der darunter liegende Temperaturbereich außer acht gelassen wird. Wären die Mischungspartner in der flüssigen Phase in allen Verhältnissen mischbar, so würde die Dreiphasenlinie s_2lg am Tripelpunkt der Komponente 2 (Δ) beginnen, wahrscheinlich ein leichtes Druckmaximum durchlaufen und schließlich am Quadrupelpunkt (s_2s_1gl) unterhalb des Tripelpunktes der Komponente 1 enden. Die flüssige Phase, die entlang dieser Dreiphasenlinie im Gleichgewicht mit einer Gas- und einer s_2 -Phase steht, entmischt sich jedoch bei etwa

326 K, d.h. etwa 10 K unterhalb des Tripelpunktes des Octacosans in zwei flüssige Phasen l_1 und l_2 . Dies bedeutet, daß die zwei Äste der s_2l_1g -Kurve sich an einem Quadrupelpunkt ($\diamond$) mit zwei weiteren Dreiphasenlinien, nämlich einer fast senkrechten $s_2l_1l_2$ und einer l_1l_2g -Linie treffen. Die l_1l_2g -Dreiphasenlinie endet bei noch etwas höheren Temperaturen am kritischen Endpunkt (CEP). Abb. 1.6 zeigt drei isotherme $p(x)$ -Schnitte bei T_1 , T_2 und T_3 , von denen jedoch nur die Schnitte bei T_1 und T_3 für die weitere Diskussion relevant sind. Bei T_1 stellt der Flüssigkeitsast die Löslichkeit der Komponente 2 in der flüssigen Phase dar. Er weist ein leichtes Löslichkeitsmaximum auf und verläuft sehr steil mit zunehmendem Druck. Entsprechend dem $p(x)$ -Verlauf der Isothermen bei T_3 ist die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente 2 in dem überkritischen Lösungsmittel 1 bei niedrigen Drücken sehr gering und nimmt zunächst nur langsam durch die Druckerhöhung zu. Bei noch etwas höheren Drücken wird eine höhere Löslichkeitszunahme durch Druckerhöhung beobachtet; dieser Druckbereich dürfte von besonderem Interesse bei der Fluidextraktion flüssiger schwerflüchtiger Substanzen sein. Bei noch höheren Drücken wird zunächst ein leichtes Löslichkeitsmaximum erreicht, und dann nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Druck ab. Abb. 1.7 zeigt im dreidimensionalen p, T, x -Raum das Phasendiagramm oberhalb des kritischen Punktes der Komponente 1 mit drei

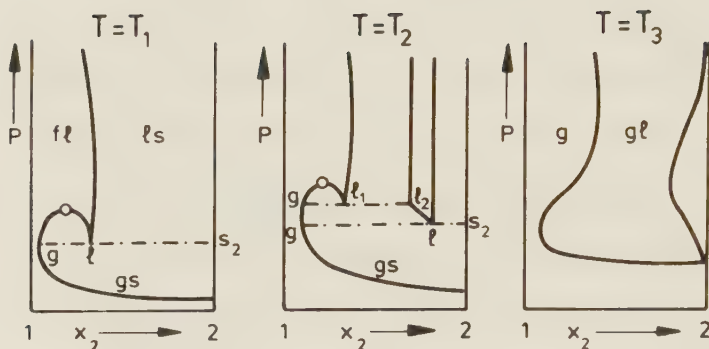


Abb. 1.6 $p(x)$ -Isotherme bei den in Abb. 1.5 eingezeichneten Temperaturen T_1, T_2 und T_3

isothermen Schnitten bei T_1 , T_{CEP} und T_3 . Hier ist wiederum die Temperaturskala im Temperaturbereich $T_{\text{c}1} - T_{\text{tr}2}$ stark ausgedehnt. Von Bedeutung ist hier das Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebiet, das am Quadrupelpunkt ($gl_1 l_2 s_2$) unterhalb des Tripelpunktes der Komponente 2 entsteht. Mit zunehmender Temperatur nimmt die gegenseitige Löslichkeit zwischen den koexistierenden flüssigen Phasen zunächst nur langsam zu. Oberhalb der Temperatur $T_{\text{tr}2}$ wird das lg- vom ll-Entmischungsgebiet überlagert, wie es bei allen (n-Alkan + CO_2)-Systemen über $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ der Fall ist (92,94,107). Oberhalb $T_{\text{tr}2}$ nimmt jedoch die Mischbarkeit der flüssigen Phasen mit zunehmender Temperatur relativ rasch zu, demzufolge schnürt sich das heterogene Gebiet einer $p(x)$ -Isotherme im mittleren Druck-

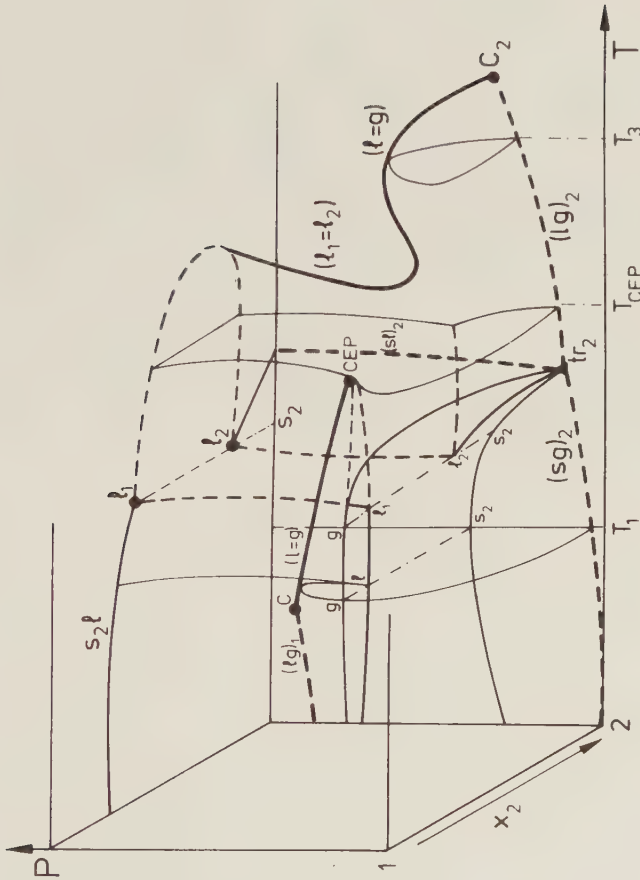


Abb. 1.7 pTx-Darstellung eines binären Systems, das ein Entmischungsgebiet in der flüssigen Phase aufweist und bei dem der Schmelzpunkt der schwerflüchtigen Komponente etwas höher liegt als der kritische Punkt der leichter flüchtigen Komponente.

bereich immer stärker zu. D.h. mit zunehmender Temperatur gewinnt der $p(x)$ -Schnitt im unteren Druckbereich immer deutlicher Merkmale einer isothermen lg-Schlinge. Dieses komplizierte Phasenverhalten ist nicht nur von grundsätzlichem phasentheoretischem Interesse sondern auch von erheblicher Bedeutung für die Fluidextraktion, da Fälle wie in Abb. 1.7 gezeigt, in der Praxis häufig vorkommen sollten. Die in dieser Arbeit vermessenen Systeme sind so ausgewählt, daß sie dieses Phasenverhalten in ausgewählten Zustandsbereichen quantitativ erfassen.

2. Apparatur und Meßverfahren

2.1 Einführende Bemerkungen zum Meßverfahren

Abhängig von der Bestimmungsmethode für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen unterscheidet man bei den statischen Methoden zur Untersuchung des Phasenverhaltens fluider Mischungen prinzipiell zwischen zwei Methoden, nämlich der synthetischen und der analytischen Methode.

Bei der synthetischen Methode geht man von einer homogenen Mischung bekannter Zusammensetzung aus und variiert den Druck (oder die Temperatur) bis sich eine neue Phase abscheidet. Erfolgt die Entmischung dabei schlagartig, wie es im kritischen Bereich zu erwarten ist, so ist die Bestimmung des Entmischungspunktes (p, T, x) mit ausreichender Genauigkeit möglich. Fern ab des kritischen Bereichs ist das erforderliche nahezu frontale Durchdringen der Entmischungsfläche im dreidimensionalen (p, T, x)-Raum durch Änderung des Druckes (oder der Temperatur) kaum möglich; hier liegt die Grenze der Einsetzbarkeit dieser Untersuchungsmethode. Die Entmischung wird im allgemeinen entweder visuell (1-3) oder durch andere Hilfsmittel detektiert (4). Vorteile der synthetischen Methode sind darin zu finden, daß die Untersuchungen relativ schnell und mit relativ niedrigem technischem Aufwand durchgeführt werden können. Denn durch die dort verwendeten kleinen Autoklavenvolumina sowie durch das Ausführen der Unter-

suchungen im kritischen Bereich sind die Temperier- und Rührprobleme einfacher zu bewältigen. Andererseits ist die Bestimmung von Konnoden lediglich für binäre oder quasibinäre Systeme möglich.

Bei der analytischen Methode analysiert man die koexistierenden im Gleichgewicht befindlichen Phasen und bestimmt damit deren Zusammensetzung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. D.h. je nach Analyseverfahren müssen die koexistierenden Phasen in ausreichenden Mengen vorliegen, was in jedem Fall zu einer beträchtlichen Zunahme der Autoklavenvolumina führt und der damit verbundenen Temperier- und Rührprobleme. Entnimmt man Proben für die Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen, so kommt es in der Regel zur Störung des Gleichgewichtes durch Druckabfall. Diese Störung macht die Messung in zwei Fällen unmöglich; erstens bei starker Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Druck, wie es im kritischen Bereich der Fall ist, und zweitens wenn die Schichtung der beiden Phasen nicht ausreichend stabil ist wegen des geringen Dichteunterschiedes, wie es im kritischen Bereich und bei barotropen Phasen der Fall ist. Die oben erwähnten Grenzen der analytischen Methode werden jedoch weitgehend aufgehoben, wenn man die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im Autoklaven photometrisch bestimmt. Dadurch werden ebenfalls die durch die Probenahme hervorgerufenen experimentellen Fehler eliminiert. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der photometrischen Analysen-

methode ist, daß die Zusammensetzung entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz in Konzentrations- bzw. Dichteeinheiten erhalten wird, während die synthetische Methode und die analytische Methode (mit Probenahme) die Zusammensetzung im Molen- oder Massenbruch liefern. Eine Umrechnung in Konzentrationseinheiten erfordert die Kenntnis der pVT-Daten der koexistierenden Phasen, die jedoch selten verfügbar sind. Andererseits muß bei der photometrischen Methode der Absorptionskoeffizient für jede der koexistierenden Phasen bei den herrschenden Gleichgewichtsbedingungen von Druck und Temperatur bekannt sein. Eichmessungen im homogenen Bereich liefern die Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur und eventuelle Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Zu einer weiteren Steigerung des Zeitaufwandes dieser Untersuchungsmethode führt die Überlappung der in Frage kommenden Absorptionsbanden der verschiedenen Komponenten.

2.2 Gesamtapparatur

Abb. 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Gesamtapparatur. Der Druck wird mit Hilfe einer Spindelpresse (sp) erzeugt, als druckübertragendes Medium wird Silikonöl verwendet. Der Druck wird gemessen und kontrolliert durch die drei eingezeichneten Manometer (M). Das Innenvolumen des Meßautoklaven (MA) wird induktiv mit Hilfe der Anordnung Weicheisenkern (Fe), Zweispulensystem (INP), Trägerfrequenz-

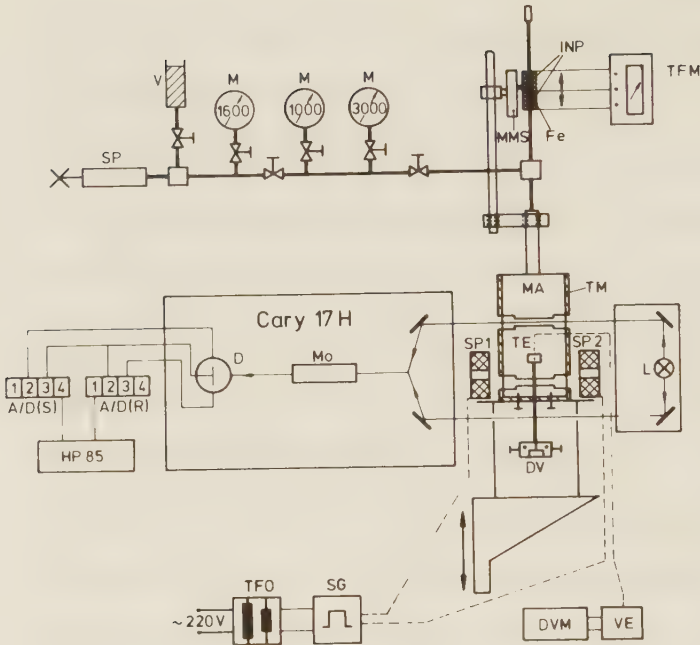


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Gesamtapparatur
(nähere Einzelheiten siehe Text)

meßverstärker (TFM) und Mikrometerschraube (MMS) bestimmt. In dem Autoklaven sind zwei Fensterpaare radial eingebaut, eines am Autoklavenboden und ein weiteres auf etwa halber Höhe, womit die Erfassung zweier koexistierender Phasen möglich wird. Ein innerhalb des Autoklaven befindlicher permanenter Magnet wird durch ein von Spulen (SP_1, SP_2) erzeugtes Wechsell magnetfeld ange-

trieben. Der Autoklav und die Spulen (SP_1 , SP_2) sind auf einer Halterung in dem offenen Küvettenraum des Spektralphotometers Cary 17 H der Firma Varian montiert. Die Halterung ist an einem Kreuzsupport (F2) befestigt, der wiederum an einem Stahltisch verschraubt ist, der das Cary 17 H trägt. Der Kreuzsupport dient nicht nur zur Justierung des Autoklaven sondern auch dazu, den Autoklaven in vertikaler Richtung zu bewegen; damit kann der Probestrahl wahlweise entweder durch das obere oder das untere Fensterpaar geleitet werden. Dabei bleibt der durch die Autoklavenhalterung geleitete Referenzstrahl frei, d.h. es wird gegen die Luft gemessen.

Gase und Flüssigkeiten können durch das Dosierventil (Dv) vorgegeben werden. Das elektrische Signal wird direkt hinter dem Detektor (D) abgegriffen, digitalisiert und über ein Interface in den Rechner HP 85 für die Weiterverarbeitung eingespeichert.

2.3 Hochdruckzelle

2.3.1 Grundsätzliche Bemerkungen zur Konstruktion

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Hochdruckzelle hat u.a. auch spezifische Anforderungen zu erfüllen, die es unmöglich machen, das Konstruktionsprinzip einer der in der Literatur beschriebenen spektroskopischen Hochdruckzellen zu übernehmen (5-19). Das Spektroskopieverfahren, die Meßsubstanz und deren Aggregatzustand, sowie der Druck- und Temperaturbereich,

aber auch der freie Küvettenraum des Spektrophotometers bestimmen weitgehend die Geometrie der Meßzelle.

Die Hochdruckzelle mußte für den Temperaturbereich 300 - 450 K und für Drücke bis 2 kbar entwickelt werden. Zusätzlich hat sie möglichst den folgenden Bedingungen zu genügen:

1. Mit der Meßzelle muß die Möglichkeit gegeben sein, zwei koexistierende Phasen spektroskopisch gleichzeitig zu analysieren.
2. Die Fensterkonstruktion muß die Einstellung optischer Weglängen von einigen mm bis einigen cm ermöglichen.
3. Das Autoklavenmaterial muß eine magnetische Kupplung zu dem im Autoklaven befindlichen Rührer zulassen.
4. Optimale Trennung zwischen Meßsystem und dem druckübertragenden Medium muß gewährleistet sein.

Die Abb. 2.2 zeigt die aus dem Edelstahl Nimonic 90 gefertigte Meßzelle. Als Trennsystem zwischen dem zu untersuchenden und dem druckübertragenden Medium wird hier ein Trennkolben benutzt [10]. In der Meßzelle wurden zwei Fensterpaare eingebaut, ein Fensterpaar unmittelbar am Autoklavenboden und ein weiteres auf etwa halber Höhe. Darüber liegt das Teilvolumen, um das das Zellenvolumen zur Drucksteigerung reduziert werden kann. Damit das System an den Fenstern möglichst keine Inhomogenität durch die andere Phase zeigt, müssen die beiden Fensterpaare möglichst weit auseinander liegen, was zu einer schlanken Form der Hochdruckzelle bzw. zu zusätzlichen Problemen bei der

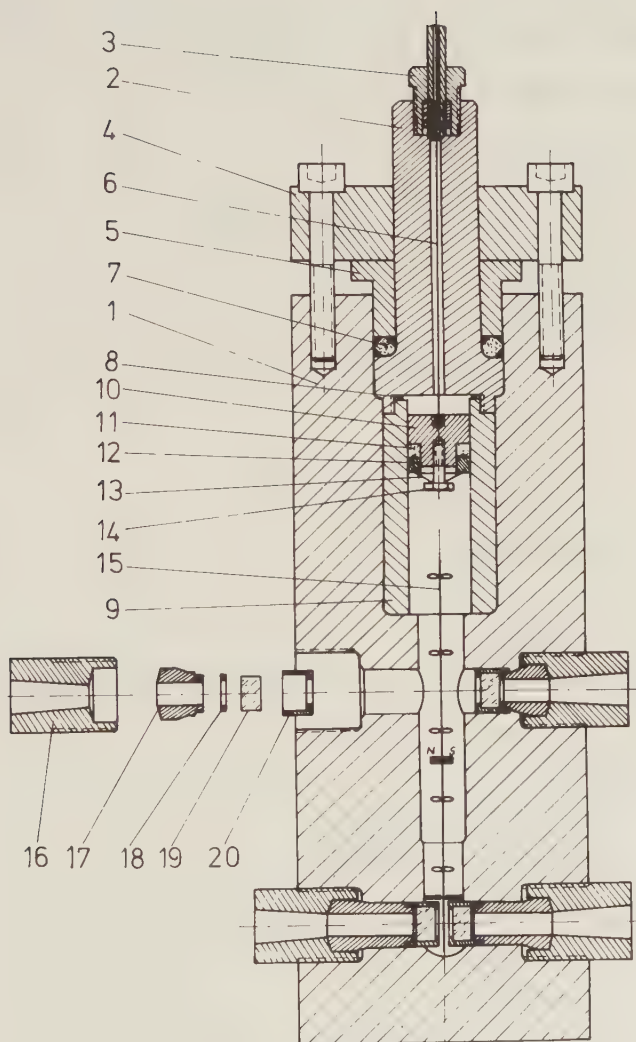


Abb. 2.2

Legende zu Abb. 2.2

Vertikaler Schnitt durch die optische Hochdruckzelle

Bezeichnungen:

- 1 = Autoklavenwand
- 2 = Bridgmanstempel
- 3 = 1/4" Hochdruckverschraubung
- 4 = Flansch
- 5 = Druckring
- 6 = Nichtmagnetischer Stahldraht
- 7 = Teflonpackung
- 8 = Metall- oder Teflondichtung
- 9 = Trennkolbenbehälter
- 10 = Trennkolben
- 11 = Teflonpackung
- 12 = Druckring
- 13 = Tellerfeder
- 14 = Schraube
- 15 = Rührerachse
- 16 = Fensterverschraubung
- 17 = Konischer Stahleinsatz
- 18 = Teflonfolie
- 19 = Saphirfenster
- 20 = Stahlkappe

Temperierung führt. Besonders bei Untersuchungen an hochkomprimierten Gasen kommen zwar relativ kleine Zellenvolumina den Sicherheitsanforderungen entgegen (zum Energieinhalt solcher Systeme siehe z.B. 20-21), es sind jedoch Mindestvolumina der beiden koexistierenden Phasen erforderlich einmal für die photometrische Analyse, aber auch zur Reduzierung des Einwaagefehlers der zu untersuchenden Substanzen ist man an einem vertretbar großen Innenvolumen interessiert. Als Kompromiß bot sich ein maximales Innenvolumen von etwa 45 cm^3 an.

2.3.2 Dimensionierung der Meßzelle*

Die mechanische Stabilität eines Druckbehälters wird in erster Linie durch das Verhältnis Außen- zu Innenradienverhältnis k ($= \frac{r_a}{r_i}$) bestimmt (22-26). Die geringste Wandstärke liegt im Bereich des Bridgmanstempels [2] bzw. der Bridgmanpackung [7] ; dort beträgt der Innendurchmesser 46 mm. Der Außendurchmesser beträgt 102 mm, daraus ergibt sich ein Verhältnis $k = 2,22$. Die Fließgrenze σ_F des Autoklavmaterials (Ni 90) beträgt bei Raumtemperatur

$$\sigma_F = 81 \text{ kp.mm}^{-2} \text{ und bleibt in dem experimentellen}$$

* Um die Vergleichbarkeit mit üblich gängigen Literaturangaben zu ermöglichen, werden in diesem Kapitel Kräfte noch in kp angegeben.

Temperaturbereich nahezu konstant (27). Obwohl die bereits bekannten Zusammenhänge zwischen der Härte eines Materials und seiner Streckgrenze σ_B rein empirischer Natur sind und kaum allgemeine Gültigkeit haben, liefern Härtemessungen besonders bei legierten Stählen brauchbare Schätzmessungen für σ_B und die daraus abgeleitete Fließgrenze σ_F ($\sigma_F \approx (2/3) \cdot \sigma_B$). Die technischen Daten einiger Edelstähle, die beim Autoklavenbau Verwendung fanden, zeigt Tab. 2.1. HV ist hier die Vickers-Härte, σ_B wurde nach der für legierte Stähle gültigen Formel $\sigma_B = 0,34 \cdot HV$ berechnet (28), sowie $\sigma_F \approx (2/3) \sigma_B$.

Edelstahl	HV/kp.mm ⁻²	σ_B /kp.mm ⁻²	σ_F /kp.mm ⁻²
VA	202	68	45
Ni 90	251	85	56
Inconel 718	251	85	56
Ni 90 ⁺	366	124	82
(+ nach Wärmebehandlung)			

Tab. 2.1 Gemessene Materialkonstanten bei Raumtemperatur

Nach der Gestaltänderungshypothese (22) wird in einem mit Innendruck belasteten offenen Rohr eine Vergleichsspannung an der Innenfaser $\sigma_V(r_i)$ von etwa 81 kp.mm⁻² erst bei 3,8 kbar erreicht, und zwar für die oben

angegebene Wandstärke $k = 2,22$, d.h. bei 2 kbar beträgt der Sicherheitsfaktor $s = \frac{3,8}{2} = 1,9$. Selbst nach der vorsichtigeren Schubspannungshypothese wird erst bei 3,2 kbar eine Vergleichsspannung von $\sigma_V (r_i) = 80,4$ kp mm⁻² erreicht ; d.h. man arbeitet immer noch mit einem Sicherheitsfaktor von 1,6 . Damit wird dem rechnerisch kaum erfaßbaren destabilisierenden Effekt der im Autoklavenkörper befindlichen fünf Bohrungen entgegengewirkt.

2.3.3 Schrauben- und Flanschberechnung

Wie Abb. 2.2 zeigt, wird der Autoklav am oberen Ende durch einen durchbohrten Bridgmanstempel [2] verschlossen (s. 29). Gehalten wird der Stempel durch einen Flansch [4] , dessen Schrauben in dem Autoklavenmaterial befestigt werden. Ein Innendruck von 2 kbar ergibt bei dem Stempeldurchmesser von 46 mm eine Schraubenlast L von etwa $33,2 \cdot 10^3$ kp. Die erforderliche Flanschdicke h wurde nach der in der Literatur abgeleiteten Beziehung ermittelt (105; 22, S. 185).

$$h = s \cdot \sqrt{\frac{3 L}{\pi \cdot \sigma_F} \cdot \frac{D_L - D_b}{D_a - D_i - 2 ds}} \quad (2.1)$$

Zur Bedeutung der einzelnen Symbole siehe Abb. 2.3 . Hiernach ergibt sich eine Flanschdicke von 12,6 mm; wobei $\sigma_F = 80$ kp mm⁻² für das Flanschmaterial eingesetzt wurde. Sicherheitsfaktoren größer als zwei werden bei der Flanschberechnung empfohlen (22).

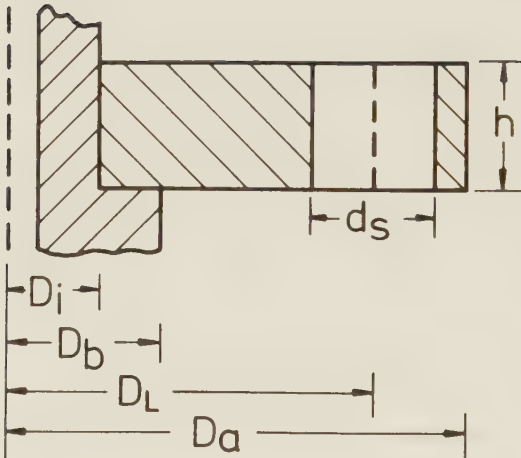


Abb. 2.3 Loser Flansch

Der Flansch wurde mit einer Höhe von 26 mm gebaut; damit beträgt der Sicherheitsfaktor $s = 2,1$. Die oben angegebene Schraubenlast wird von einem 8-Schraubensatz von je 12 k M16 getragen, d.h. jede Schraube hat einen Kernquerschnitt von 144 mm^2 . Daraus ergibt sich eine axiale Belastung des Schraubenmaterials von $\sigma_{ax} = 29 \text{ kp.mm}^{-2}$. Die Schrauben sind aus dem hochtemperaturbeständigen Stahl 1.4540 (F3) gefertigt. Den Herstellerangaben nach beträgt die Fließgrenze des Schraubenmaterials $\sigma_F \geq 119,5 \text{ kp.mm}^{-2}$. Damit ergibt sich ein Sicherheitsfaktor von $s \geq \frac{120}{29} = 4,1$. Die Bridgmanpackung [7] besteht aus

Teflon. Deltaringe sind im experimentellen Temperaturbereich nicht erforderlich. Aufgrund des selbstdichtenen Prinzips der Bridgmananordnung ist ein Drehmoment höher als 4 kp.m für die Flanschschrauben bei Verwendung von Teflon als Packungsmaterial nicht erforderlich.

2.3.4 Hochdruckfenster und Fenstermaterial

Die Fensterkonstruktion muß grundsätzlich zwei Anforderungen erfüllen.

1. Die Einstellung der optischen Weglänge muß im drucklosen Zustand ohne großen Aufwand möglich sein.
2. Aufgrund der Tatsache, daß der Autoklav durch eine der unteren Fensterbohrungen gespült wird und feste wie flüssige Substanzen durch eines der oberen Fenster vorgegeben werden, muß das Fenstersystem möglichst leicht zu demontieren sein und selbst nach häufigem Ein- und Ausbau zuverlässig abdichten.

Eine Konstruktion der optischen Hochdruckfenster nach dem Prinzip von Fournier und Besson (30,36) würde den oben erwähnten Anforderungen nicht genügen. Ein Abdichten der Hochdruckfenster nach dem Poulterprinzip (31), wie es die Abb. 2.2 zeigt, kommt den oben genannten Anforderungen am ehesten entgegen. Das Fenstermaterial (synthetischer Saphir der Firma BIEG, $\varnothing = 12$ mm, $l = 9$ mm) wird mit der Kappe [20] gegen eine konische Halterung[17] gepreßt und über die

Flächendichtung [18] abgedichtet. Als Dichtungsmaterial [18] hat sich am besten eine wenige μm dicke Teflonfolie bewährt. Mit dem Einbau unterschiedlich langer Fenstereinsätze [17] ist die Einstellung entsprechender optischer Weglängen möglich. Die lichte Weite eines Fensters wurde so gewählt, daß möglichst viel Lichtenergie durchgelassen wird jedoch nicht so viel, daß durch Wärmeaustausch mit der Umgebung störende Temperaturgradienten aufgebaut werden. Hinzu kommt, daß verhältnismäßig große Fensterbohrungen zu einer rechnerisch kaum erfaßbaren Destabilisierung des Autoklavenkörpers führen würden. Der freie Durchmesser wurde gleich 8 mm gewählt, während der Durchmesser der Fensterbohrung 16 mm beträgt. Dies bedeutet, daß bei 2 kbar Betriebsdruck die konische Fensterhalterung mit etwa 4000 kp belastet wird. Dividiert man diese Kraft durch den Kernquerschnitt der Fensterverschraubung [16], so erhält man die axiale Belastung der Anordnung. Die aus Inconel 718 hergestellte Fensterverschraubung mit dem Gewinde M30X2 wird demzufolge mit axialer Spannung von etwa 10 $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$ belastet. Die Fließgrenze σ_F des Verschraubungsmaterials liegt bei etwa 56 $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$ (s. Tab. 2.1); somit beträgt der Sicherheitsfaktor $s \approx 5,6$. Die Verschraubung wurde mit dem nach der folgenden Näherungsformel errechneten Drehmoment M_V angezogen (32, S. 91; 37, S. 87).

$$M_V / (\text{kp} \cdot \text{m}) = 0,2 \cdot (L / \text{kp}) \cdot (d / \text{m}) \quad (2.2)$$

wobei L : die Verschraubungslast in kp

d : der Kerndurchmesser des Verschraubungsgewindes
in m

Bei 2 kbar Betriebsdruck ergibt sich ein Anzugsdrehmoment M_V von etwa 22 kp.m. Zur Reduzierung der Reibung wurden Gleitscheiben aus Kupfer zwischen Fensterverschraubung [16] und -halterung [17] eingesetzt. Die konische Fensterhalterung wurde aus Nimonic 90 mit der Fließgrenze $\sigma_F = 56 \text{ kp.mm}^{-2}$ (s. Tab. 2.1) hergestellt, d.h. aus einem weicheren Material als dem des Autoklavenkörpers. Die Fensterhalterung [17] hat einen Außendurchmesser von 15,9 mm und einen Innendurchmesser von 8 mm; das Verhältnis Außen- zu Innendurchmesser ist zwar im Gewindebereich noch kleiner als 2, die Spannungsverhältnisse sind jedoch günstig weil die Halterung auf Druck belastet wird.

Synthetischer Saphir zeichnet sich nicht nur durch hervorragende mechanische Stabilität aus, sondern auch dadurch, daß er in dem interessierenden Spektralbereich durchlässig ist. Die optische Achse der in dieser Arbeit eingesetzten Saphire ist parallel zur Zylinderachse, d.h. sie verhalten sich wie optisch isotrope Saphire. Werden Saphire eingesetzt, deren optische Achse nicht ausreichend parallel zur Zylinderachse verläuft, so kommt es am ersten Fenster zu einer Doppelbrechung, d.h. zur Aufspaltung des einfallenden Lichtes in ordentliche (O-) und außerordentliche (E-) Strahlen. Stehen die optischen Achsen der beiden Fenster im Raum nicht parallel zueinander, so erfahren die beiden O- und

E-Strahlen am zweiten Fenster eine nochmalige Doppelbrechung in O' , E' , O'' und E'' -Strahlen. Die Interferenz zwischen diesen Strahlen führt zu einer sinusförmigen Abhängigkeit der auf den Detektor einfallenden Lichtintensität von der Wellenlänge. D.h. man erhält eine sinusförmige Grundlinie, deren Amplitude von der Intensität der interferierenden Strahlen abhängt bzw. davon, wie die optischen Achsen der beiden Saphire eines Fensterpaares räumlich zueinander stehen. Durch Drehen an einem der beiden optisch anisotropen Fenster ändert sich daher die Amplitude der schwingenden Grundlinie; denn dadurch ändern sich die Intensitäten der interferierenden Strahlen O' , E' und O'' , E'' . Während die Intensität der Strahlen O' , E' ein Maximum erreicht, durchläuft die Intensität der Strahlen O'' , E'' ein Minimum und umgekehrt. Bilden die optischen Achsen der beiden Fenster jeweils denselben Winkel zur Stirnfläche und besitzen die beiden Saphire dieselbe Stärke, so wird im Falle, daß die optischen Achsen räumlich parallel zueinander stehen, die durch das erste Fenster verursachte Doppelbrechung durch das zweite verdoppelt oder beim Drehen an einem der beiden Fenster um 180° die Doppelbrechung gerade kompensiert (hierzu siehe 63-65).

2.3.5 Trennsystem

Die Hochdruckzelle stellt thermodynamisch ein geschlossenes System dar, d.h. für eine Druckerhöhung wird dem zu untersuchenden System keine Materie zugeführt (z.B. durch einen Kompressor). Diese Arbeitsweise ist besonders bei der Eichmessung zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten bei verschiedenen Drücken sehr vorteilhaft. An das Trennsystem, das das Hydrauliköl (Silikonöl) vom Autoklaveninhalt möglichst ohne Materialaustausch trennen soll, werden in der vorliegenden Arbeit recht hohe Anforderungen gestellt. Die Hysterese bzw. der Druckabfall über dem Trennsystem muß möglichst klein sein, damit auch Flüssig-Gas-Gleichgewichte, wo die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen sehr starke Druckabhängigkeit aufweist, untersucht werden können. Zum Komprimieren gasförmiger Medien muß das Trennsystem ein verhältnismäßig großes Hubvolumen besitzen. Bei einem Innenvolumen der Hochdruckzelle von 45 cm^3 ist ein Hubvolumen von mindestens 15 cm^3 wünschenswert. Aufgrund der Tatsache, daß auf das thermische Gleichgewicht in der Zelle sechs Stunden und bei den verschiedenen Drücken im Durchschnitt zwei Stunden auf das stoffliche Gleichgewicht gewartet werden muß, sollte die Leckrate durch das Trennsystem so klein sein, daß nach mehrtägigem Messen mit derselben Autoklavenfüllung die Meßergebnisse der frischen Füllung reproduziert werden können. Ein einteiliger mit zwei O-Ringen abgedichteter konven-

tioneller Trennkolben (4, 33, 35) hat sich aufgrund der folgenden Erkenntnisse nicht bewährt. Die Hysterese dieser Trennsysteme liegt bei etwa 25 bar und höher. Das hochkomprimierte CO_2 zerstört den der Gasseite zugewandten O-Ring unabhängig davon aus welchem Elastomer der O-Ring besteht. Die Reduzierung des Luftspaltes zwischen dem Kolben und seinem Behälter durch Einbau von Stützringen (einen Einbau-Vorschlag zeigt Abb. 2.4) würde die Lebensdauer der O-Ringe möglicherweise erhöhen, die weiteren Nachteile dieses Abdich-

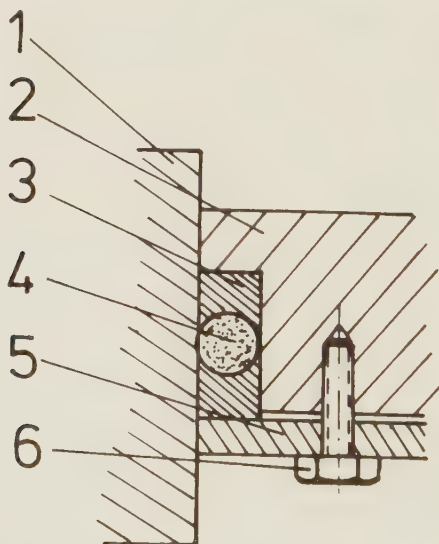


Abb. 2.4 Zweiteiliger Trennkolben

- | | |
|-------------------------------------|------------------|
| 1 = Wand des Kolbenbehälters | |
| 2 = Hauptteil des Kolbens aus Stahl | |
| 3 = Stützringe | 5 = Druckscheibe |
| 4 = O-Ring aus Elastomeren | 6 = Schraube |

tungsprinzips jedoch nicht aufheben. Nicht zuletzt ist die Leckrate durch dieses Trennsystem so hoch, daß eine neue Füllung nach spätestens 24 Stunden unbedingt erforderlich ist. Ein anderer nach dem selbstdichten- den Bridgmanprinzip arbeitender Trennkolben (29, 34) zeigte eine recht hohe Hysterese von mindestens 100 bar.

Bälge als Trennsystem besitzen im allgemeinen eine vernachlässigbare Hysterese (0,2 - 0,5 bar). Da Faltenbälge kleine Hubvolumina besitzen (2, 30), wurde in der vorliegenden Arbeit die Eignung des Membranbalges als Trennsystem näher untersucht. Zum Einsatz kam ein aus Edelstahl hergestellter Membranbalg der Firma Hydra. Die Abb. 2.5 zeigt den oberen Teil des Autokla- ven mit dem Membranbalg als Trennsystem. Der Balg [8] wurde in einen Behälter [7] eingebaut, der an den Bridgmanstempel [2] angeschraubt und mit einem Teflon- O-Ring [6] abgedichtet wird. Ein solcher Einbau erwies sich als notwendig, um eine gute Führung des Balges zu gewährleisten. Das große, zwischen den Wellen des Membranbalges eingeschlossene Totvolumen macht solche Trennsysteme völlig unbrauchbar für die Eichmessungen zur Bestimmung des Absorptionskoeffi- zienten. Hinzu kommt, daß sowohl ein Hubvolumen von höchstens 10 % des gesamten Zellenvolumens als auch eine hohe Empfindlichkeit gegen geringe Druckdiffe- renzen den Einsatz solcher Trennsysteme einschränkt.

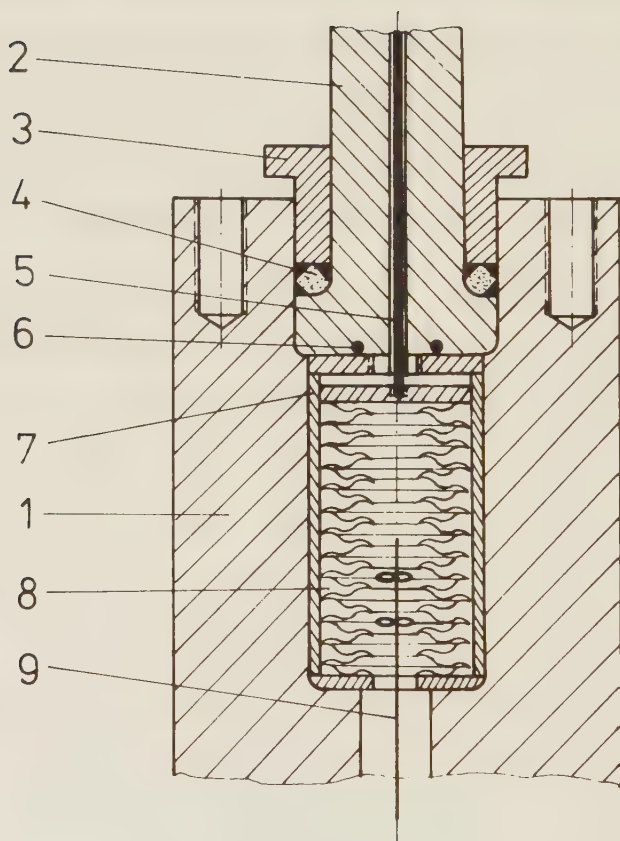


Abb. 2.5 Der obere Teil der Hochdruckzelle mit Membranbalg als Trennsystem

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1 = Autoklavenwand | 6 = Teflon O-Ring |
| 2 = Bridgmanstempel | 7 = Balgbehälter |
| 3 = Druckring | 8 = Membranbalg |
| 4 = Teflonpackung | 9 = Rührerachse |
| 5 = VA-Stahldraht | |

Am besten bewährt hat sich das in Abb. 2.2 gezeigte Trennsystem . Es besteht aus einem zweiteiligen Trennkolben [10] mit Teflon als Packungsmaterial [11], das mit einem Druckring [12] , einer Tellerfeder [13] (F22) sowie einer Schraube [14] vorgespannt wird. Durch die guten Gleiteigenschaften des Teflons sowie die elektrisch polierte Innenfläche des Kolbenbehälters [9] und den relativ großen Querschnitt des Trennkolbens ließ sich die Hysterese auf weniger als 2 bar reduzieren. Der Kolbenbehälter [9] ist an den Bridgmanstempel [2] angeschraubt und mit Teflon [8] abgedichtet. Dieses Trennsystem läßt sich ohne weiteres einseitig mit mehreren 100 bar belasten. Der Querschnitt des Trennkolbens liegt bei 4 cm^2 , das bedeutet ein Hubvolumen von 14 cm^3 bei einer Hublänge von 3,5 cm. Weiterhin ist die Leckrate durch dieses Trennsystem so klein, daß Messungen nach einer Woche mit derselben Autoklavenfüllung reproduzierbar sind. Beim Abdrücken mit reinem CO_2 werden keine Spuren von dem im Wellenlängenbereich 2220-2360 nm stark absorbierenden Medium (Silikonöl) beobachtet. In diesem Zusammenhang muß aber erwähnt werden, daß Teflon wie alle anderen Kunststoffe nicht absolut gasdicht ist. Da die nach jeder Meßreihe (Dauer etwa 1 Woche) beobachtete Gasmenge in dem Hydrauliköl vernachlässigbar klein ($\leq 5 \text{ mg CO}_2$) verglichen mit dem Autoklaveninhalt an CO_2 ($\approx 25 \text{ g}$) ist, wurde auf eine metallische Trennung (z.B. mit Quecksilber) zwischen dem Hydrauliköl und der Teflon-

packung des Trennsystems verzichtet.

Zwecks Test der mechanischen Stabilität der Hochdruckzelle wurde sie mit Flüssigkeit auf 2,5 kbar für mehrere Stunden aufgedrückt. Bei 2 kbar zeigte der Außendurchmesser eine reversible Ausdehnung um $2 \cdot 10^{-2}$ mm und bei 2,5 kbar um $4 \cdot 10^{-2}$ mm ; bleibende Veränderungen wurden dabei nicht beobachtet.

2.4 Druckerzeugung und Druckmessung

Wie bereits oben erwähnt wurde, wird zur Druckerzeugung eine Spindelpresse (sp) mit einem Hubvolumen von etwa 10 cm^3 eingesetzt (s. Abb. 2.1). Der Druck wird mit Silikonöl Wacker AS 50 (F6) übertragen. Die Hochdruckkapillaren, Ventile und Übergangsstücke wurden von den Firmen NOVA und HIP geliefert. Zur Druckmessung und Kontrolle dienen die in Abb. 2.1 eingezeichneten Präzisions-Heise-Manometer M_2 (1-1000 bar) und M_3 (1-3000 bar). Das Manometer M_1 dient ausschließlich zur Druckkontrolle in der Spindelpresse, wenn eine Nachfüllung mit dem Druckmedium erforderlich wird, während das System unter Druck bleibt. Die beiden Präzisionsmanometer wurden vorher mit einer Druckwaage (F9) mit den Sollwerten verglichen. Dabei ergaben sich maximale Abweichungen bis zu 5 bar im oberen Druckbereich (≥ 1 kbar), darunter jedoch waren die Abweichungen geringer als $\pm 0,5$ bar.

Hier sei noch erwähnt, daß die Druckerzeugungs-

einheit durch eine Schlaufe aus $1/4''$ Hochdruckkapillaren mit der in vertikaler wie in horizontaler Richtung beweglichen Autoklaveneinheit verbunden ist.

2.5 Bestimmung der Autoklavenvolumina

Die Bestimmung des Zellenvolumens ist unbedingt notwendig für die Eichmessungen zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten im homogenen Bereich. Hierfür wird die Position des Trennkolbens induktiv ermittelt (34, 35). Der mit dem Trennkolben verbundene nichtmagnetische Stahldraht ([6] in Abb. 2.2) ragt durch den Bridgman-Stempel und das T-Stück in eine Hochdruckkapillare (s. Abb. 2.1). An dessen anderem Ende ist ein verzinnter Weicheisenkern (2 cm lang) weich angelötet. Konzentrisch mit den Hochdruckkapillaren ist ein temperiertes Zweispulensystem angebracht. Es stellt die Hälfte einer Wheatstone'schen Brücke dar, die andere Hälfte liefert der daran angeschlossene 5 kHz Trägerfrequenz Meßverstärker (TFM) (F10). Das Spulensystem läßt sich durch eine Mikrometerschraube (MMS), die über eine Halterung am Bridgman-Stempel befestigt ist, verschieben. Durch Drehen an der Mikrometerschraube wird der Weicheisenkern in die Mitte zwischen die beiden Spulen gebracht und die Brücke damit abgeglichen. Verschiebungen des Kolbens um $5/1000$ mm lassen sich nachweisen. Das Autoklaveninnenvolumen wird mit Hilfe einer Eichsubstanz, deren Zustandsgleichung sehr gut bekannt ist,

in Abhängigkeit von der Mikrometerstellung (bzw. Stellung des Trennkolbens) kalibriert. Die Abhängigkeit $V(R)$, wobei V das Autoklavenvolumen und R die Mikrometerstellung in mm ist, läßt sich sehr gut durch ein Polynom zweiter Ordnung beschreiben.

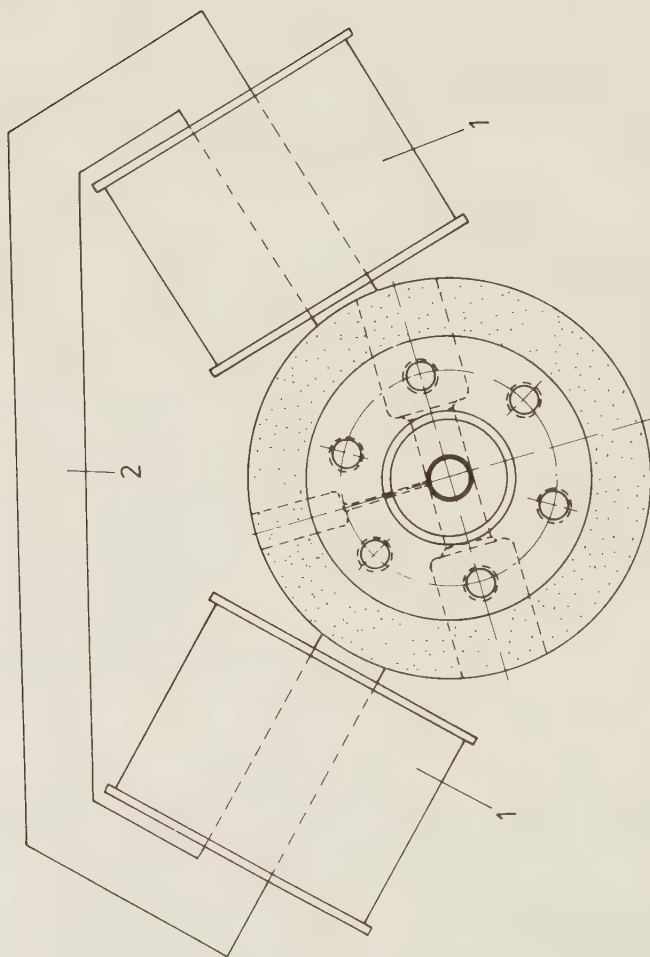
$$V/\text{cm}^3 = v_0 + v_1 (R/\text{mm}) + v_2 (R/\text{mm})^2$$

Die Halterung der Mikrometerschraube ist so an dem Bridgman-Stempel befestigt, daß die Volumeneichung durch eventuelle Demontage und jeweils folgenden Zusammenbau innerhalb $\pm 0,4 \%$ keine Nullpunktverschiebung erfährt. Sowohl die elastische als auch die thermische Ausdehnung der Zelle und deren Einfluß auf das Zellenvolumen konnte im experimentellen Druck- und Temperaturbereich vernachlässigt werden. Da die pVT-Daten des CO_2 sehr gut bekannt sind (62), wurde überkritisches CO_2 als Eichsubstanz zur Bestimmung des Zellenvolumens herangezogen.

2.6 Rührsystem

Ein effektives Durchmischen der beiden koexistierenden Phasen ist unerläßlich für schnelle und vor allem sichere Einstellung des stofflichen Gleichgewichts. Einstellbare Rührgeschwindigkeit sowie eine Übertragung hoher Drehmomente besonders bei Untersuchungen an Fluid-Fest-Gleichgewichten sind unverzichtbare Anforderungen an das Rührsystem. Zu diesem Zweck ist prinzipiell die magnetische Kupplung zwischen Antrieb und Rührer der mechanischen vorzuziehen, nicht zuletzt

wegen der hohen Temperaturgradienten, die durch die mechanische Kupplung hervorgerufen werden können. Wegen der axialen Anordnung des Autoklaven sowie der Notwendigkeit, daß der Referenzstrahl unmittelbar unterhalb der Zelle nicht blockiert werden darf, scheiden einige häufig verwendete magnetische Kupplungsmethoden aus (1, 3). Darüber hinaus hat man sich bei der Entwicklung des erforderlichen magnetischen Antriebssystems unbedingt nach dem um die Zelle zur Verfügung stehenden Raum zu richten. Das entwickelte Rührsystem, das diesen Anforderungen genügt, wird im folgenden beschrieben. Innerhalb des Autoklaven befinden sich montiert auf einer Gewindestange Rührflügel sowie ein aus Samarium-Cobalt (SmCo_5) hergestelltes NS-Magnetstäbchen (F11). Zur Erzeugung des Antriebmagnetfeldes sind zwei Spulen mit je 3500 Windungen des 1 mm dicken Kupferdrahtes seitlich an den Autoklaven angeordnet. Beide Spulen sind auf Dynamobleche (F12) mit einem Eisenquerschnitt von etwa 7 cm^2 gewickelt. Die beiden Spulen sind so angeordnet, daß deren Achsen einen Winkel von etwa 120° zueinander bilden. Sie sind an der Halterung, auf der die Hochdruckzelle steht, so befestigt, daß sie auch leicht demontierbar sind. Abb. 2.6 zeigt eine Draufsicht der Spulenanordnung um die Hochdruckzelle. Zur Ansteuerung der Spulen wird im Prinzip eine einstellbare Gleichspannung abwechselnd an den beiden Spulen angelegt. Angesteuert wird der Umschaltprozeß von einem Rechtecksignal einstellbarer Frequenz. Da bei gegebener Induktivität der Spulen die erzeugte magne-



Abb, 2.6 Draufsicht der Spulenanordnung um die Hochdruckzelle

1 = Spulen; 2 = Dynamobleche

tische Feldstärke dem elektrischen Strom proportional ist, werden verschiedene Rührgeschwindigkeiten durch Einstellung der Betriebsspannung bzw. der antreibenden magnetischen Kraft vorgegeben. Bei einer Betriebsspannung von wenigen Volt vibriert allerdings der permanente Magnet um seine Ruhelage mit der Frequenz des Rechtecksignals; erhöht man die Gleichspannung auf etwa 90 Volt, so fließen bei einer Umschaltfrequenz von etwa 15 Hz elektrische Ströme der Stärke 4-5 Ampere. Das dadurch erzeugte Drehmoment reicht auch für Untersuchungen an Fluid-Fest-Gleichgewichten völlig aus.

2.7 Temperieren und Temperaturmessung

Wegen der besonders unangenehmen Folgen der Temperaturgradienten sowohl für das Phasengleichgewicht als auch für die Phasentrennung im kritischen Bereich (auch bei barotropen Effekten) muß der Thermostatisierung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die vertikale Bauweise des schlanken mit großem Innenvolumen dimensionierten Autoklaven erhöht die Gefahr der Temperaturgradienten in axialer Richtung. Im wesentlichen besteht das Temperiersystem aus einem aus Kupfer hergestellten und elektrisch beheizten Temperiermantel. Als Material für den Temperiermantel und die weiteren Temperierteile kommen bevorzugt Kupfer und Aluminium in Frage. Die bessere Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien verglichen mit der von Messing macht sich selbst bei Temperaturen von etwa 350 K bemerkbar. Der Temperiermantel besteht aus einem in zwei Hälften senkrecht zur Auto-

klavenachse geteilten Kupferrohr, das sehr gut an den Autoklaven angepaßt ist. Auf jeder der beiden Hälften sind vier Kupferröhren axial aufgelötet zur Aufnahme der Heizpatronen sowie ein weiteres Kupferröhrchen für einen Pt-100 Temperaturmeßfühler. Weiterhin wurde eine Kühlschlange aus Kupfer aufgelötet zwecks Kühlen oder Gegenkühlen bei Messungen in der Nähe der Umgebungstemperatur. Der Temperiermantel wurde mit Hilfe einer zweilagigen Keramikvliesmatte (F13) gegen die Umgebung isoliert. Von der Verwendung von Glaswolle ist abzuraten wegen der großen Neigung dieser Isolierstoffe Glasstaub zu entwickeln, welcher sich besonders während des Einbaus an offenstehenden Konusdichtungen absetzen und zu Dichtungsproblemen führen kann. Die Fenster-schrauben und die Zuleitungen der Thermoelemente ragen durch Aussparungen im Temperiermantel und der Isolierschicht. Die Gesamtleistung der Heizpatronen beträgt 2000 W. Mit diesem Temperiersystem wurden bei 400 K Temperaturunterschiede in axialer Richtung bis zu 5 K festgestellt. Das Temperatur-Maximum wurde etwa auf halber Autoklavenhöhe beobachtet, während das Temperatur-Minimum am Autoklavenboden, wo die Befestigungsschrauben angebracht sind, festzustellen war. Die Temperaturgradienten konnten jedoch durch Einbau einer Temperierplatte aus Aluminium direkt unter dem Autoklaven auf weniger als $\pm 0,2$ K reduziert werden. Die Aluminiumplatte ist für die Aufnahme von 2 Heizpatronen (je 200 W) radial aufgebohrt. Um einen direkten Kontakt zwischen den Befestigungsschrauben des Autoklaven und seiner

Halterung zu vermeiden, wurde Vulkanfiber verwendet. Der Flansch und der Bridgman-Stempel wurden ebenfalls ausreichend isoliert. Zum Temperiersystem gehören auch Heizelemente, die das Dosierventil und die Zuleitungen auf einer Überkritischen Temperatur halten.

Der Heizstrom wird mit Hilfe des Steuerteils R25 sowie des Leistungsteils R3 der Firma Lauda geregelt. Die Meßwertaufnahme erfolgte über den im Temperiermantel angeordneten Pt-100 Widerstand, die eigentliche Temperaturmessung über ein in den Autoklavenraum eingeführtes Chromel-Alumel-Stahlmantelthermoelement mit 0,5 mm Durchmesser. Die Vergleichsstelle des Thermoelements befindet sich in einem mit Eis/Wasser gefüllten Dewar-Gefäß. Die resultierende Thermospannung wird mit einem Mikrovoltmeter DMM 177 der Firma Keithley gemessen. Die Temperaturkonstanz ist besser als $\pm 0,05$ K. Die Kalibrierung des Thermoelements wurde mit Hilfe eines von der PTB geeichten Pt-25 Widerstands in dem Temperaturbereich 307 - 400 K durchgeführt. Die Abhängigkeit der Temperatur (in K) von der Thermospannung U (in mV) läßt sich mit guter Genauigkeit durch ein Polynom dritten Grades wiedergeben :

$$T/K = a + b (U/mV) + c (U/mV)^2 + d (U/mV)^3 \quad (2-3)$$

$$a = 273,02$$

$$b = 25,65$$

$$c = - 0,465$$

$$d = 0,0428$$

2.8 Photometrische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung

Die photometrische Bestimmungsmethode der Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen hat gegenüber anderen Analysenmethoden, die meistens Probenahmen erfordern, den großen Vorteil, daß die Gleichgewichtseinstellung nicht gestört wird. Es ist mit dieser Methode auch möglich, einen großen Teil des kritischen Bereiches zu erfassen, wo eine geringe Druck- und/oder Temperaturschwankung bei der Probenahme zu starker Verfälschung der Messung führen würde.

Für die photometrischen Messungen stand ein Spektrophotometer Cary 17H der Firma Varian zur Verfügung. Damit hat man die Möglichkeit Spektren im Wellenlängenbereich 180-2500 nm zu erfassen. In diesem Bereich werden die elektronischen Übergänge (180-800 nm), die Obertöne der X-H Streckschwingung (1200-1800 nm) sowie deren Kombinationstöne mit molekularen Schwingungen (~ 2350 nm) beobachtet, wobei X für ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Kohlenstoffatom steht.

Die Untersuchung im Oberschwingungsbereich ist der im Grundschwingungsbereich (~ 3500 nm) aus folgenden Gründen vorzuziehen. Im NIR-Bereich treten kaum starke Bandenüberlagerungen auf. Weiterhin besitzen die Absorptionsbanden dort beträchtlich geringere Intensitäten als im Grundschwingungsbereich; demzufolge sind hier optische Weglängen von einigen Zentimetern erforderlich verglichen mit denen von weniger als einem

Millimeter im Grundswingungsbereich. Dieser Faktor ist von besonderer Bedeutung für Untersuchungen bei hohen Drücken und relativ hohen Temperaturen, wenn die Druck- und Temperatureinwirkungen auf die optische Weglänge vernachlässigt werden können (für solche Korrekturen s. z.B. 49, 50). Die Bedeutung der Oberschwingungen der C-H Streckschwingung sowie ihrer Kombinationen mit anderen molekularen Schwingungen wurde bei der quantitativen Analyse flüssiger Mischungen bereits früh erkannt (38-40, 51-53). Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen zeigen übereinstimmend mit neueren Ergebnissen anderer Autoren (49), daß die entsprechenden Absorptionskoeffizienten in überkritischen Lösungsmitteln in einem weiten Dichte- und Konzentrationsbereich recht geringe Dichte- und Konzentrationsabhängigkeit aufweisen verglichen mit denen der (assoziationsfreudigen) N-H und O-H Gruppen (30, 40). Hinzu kommt, daß das in der vorliegenden Arbeit verwendete überkritische Lösungsmittel CO_2 weder in dem ersten Oberton (1650-1790 nm) noch im Kombinationsschwingungsbereich (2220-2360 nm) der C-H Streckschwingung Absorptionsbanden aufweist (hierzu s. auch (55)).

In der vorliegenden Arbeit wird zweckmäßigerweise die folgende Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes verwendet (56) :

$$B = \frac{1}{c \cdot D} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \log \frac{I_0}{I} d\lambda \quad (2-4)$$

Danach ist B^λ : der integrierte molare Absorptionskoeffizient in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

D : die optische Weglänge in cm

c : die Konzentration der absorbierenden Komponenten in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

λ_1, λ_2 : die Wellenlänge am Anfang und Ende des betrachteten Absorptionsspektrenbereichs in cm

$\log \frac{I_0}{I}$: die Absorbanz bei der Wellenlänge λ

Der hochgestellte Index λ bei der Bezeichnung des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten soll ausschließlich bedeuten, daß die Integration über die Wellenlänge und nicht - wie auch üblich - über die Wellenzahl ausgeführt wurde. Die integrierte Absorbanz A ist folgendermaßen definiert

$$A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \log \frac{I_0}{I} \cdot d\lambda \quad (2-5)$$

Damit erhält man :

$$c = \frac{A}{D \cdot B^\lambda} \quad (2-6)$$

2.9 Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren

Im Hinblick auf die Fülle der anfallenden experimentellen Daten und auf die recht mäßige Genauigkeit der manuellen Auswertung eines Absorptionsspektrums wurde für die Datenerfassung und -auswertung eine EDV-Einheit verwendet.

Das elektrische Signal des Probe- und Referenzstrahls wurde direkt hinter dem Detektor abgegriffen,

digitalisiert (mit IEEE Bus-bestücktem DMM 179 der Firma Keithley) und über ein HP-IB Interface an den Rechner HP85 der Firma Hewlett-Packard weitergeleitet und eingespeichert. Die Ermittlung der Transmission und dann der Absorbanz aus den beiden elektrischen Größen mit Hilfe des Rechners trägt zur Minimierung des Fehlers beim Logarithmieren verglichen mit dem vom Kompensationsschreiber des Spektrophotometers herührenden bei. Ein Absorptionsspektrum besteht aus 271 Meßpunkten, die in äquidistantem Abstand von einem Meßpunkt pro Sekunde aufgenommen wurden. Bei einer Scan-Geschwindigkeit von $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$ führt das zu festen Abständen zwischen den Meßpunkten von $0,5 \text{ nm}$. Verglichen mit der eingestellten mittleren Spektralbandbreite von $0,5 \text{ nm}$ bedeutet dies, daß das diskontinuierlich aufgenommene Spektrum das wahre Absorptionsspektrum mit guter Genauigkeit wiedergibt. Nach jeder Meßreihe und vor jedem Ausbau eines der oberen Fenster zwecks erneuter Füllung der schwerflüchtigen Komponente wird die Grundlinie nachkontrolliert. Wird dabei eine Veränderung festgestellt, so werden alle Spektren der betreffenden Meßreihe entsprechend korrigiert. Um die durch das elektronische Rauschen hervorgerufenen zufälligen Fehler zu minimieren, wird das Spektrum mit einer geeigneten Übertragungsfunktion kombiniert. Diese Übertragungsfunktion fungiert zwar wie ein spezieller Rauschfilter, darf jedoch unter optimalen Glättungsbedingungen weder die Lage noch die Intensität des physikalischen Signals ändern. Von entscheidender

Bedeutung für die Vereinfachung der Digitalglättung sowie die Anpassung ist die Aufnahme der Meßpunkte eines Absorptionsspektrums in festen Abständen; dann läßt sich erstens das Faltungsintegral auf eine Summe mit einer endlichen Anzahl von Gliedern zurückführen, und zweitens gestaltet sich die Bestimmung der Faltungskonstanten (convolution integers) durch eine geeignete Verschiebung des Koordinatensystems besonders einfach (57).

Unter den verschiedenen Filtern erwies sich das sogenannte Least-Squares-Filter besonders effektiv und geeignet. Im Prinzip wird ein optimal angepaßtes Polynom m -ten Grades durch $2n + 1$ Meßpunkte hindurchgelegt. Der Wert an der zentralen Meßstelle des betrachteten Intervalls ($2n + 1$ Meßpunkte) wird dem geglätteten Spektrum zugeordnet. Dann wird das Intervall um einen Meßpunkt weitergeschoben, erneut das optimal angepaßte Polynom berechnet und der Zentralwert ermittelt. Die Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist zwar direkt proportional der Wurzel der Filterbreite ($2n + 1$ Meßpunkte), diese Breite darf jedoch nicht so groß gewählt werden, daß sie in irgendeinem Abschnitt der Breite $2n + 1$ Meßpunkte mehr als einen Wendepunkt enthält.

Bei mittleren Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden von etwa 15 nm erwies sich, daß eine Filterbreite von 15 Meßpunkten ($= 7,5$ nm) ein durchaus vertretbarer Kompromiß ist. Weiterhin haben Glättungsvorversuche gezeigt, daß jedes beliebige Stück von 15

Meßpunkten des Absorptionsspektrums sich ohne merkliche Verformung an ein Polynom dritten Grades anpassen läßt. Damit wurde das hochfrequente Rauschen sehr stark reduziert. Da das niederfrequente Rauschen kaum die weitere Auswertung sowie die Reproduzierbarkeit beeinflusst, wurde auf die zeitraubende Spektrenakkumulation zwecks Reduzierung dieses Rauschanteils verzichtet. Der Anfang der kurzwelligen Absorptionsbande wurde durch Steigungs- und Krümmungsanalyse ermittelt. Hierfür werden die ersten 9 Meßpunkte an eine Parabel 2-ten Grades angepaßt und die erste sowie zweite Ableitung am Zentralpunkt ermittelt. Überschreitet die erste Ableitung einen bestimmten vorgegebenen Schwellenwert und ist gleichzeitig die zweite Ableitung positiv, so wird der Zentralpunkt als Peakanfang herangezogen. Wird mindestens eine der zwei Bedingungen nicht erfüllt, so wird das Intervall um einen Punkt in Richtung höherer Wellenlänge weitergeschoben und erneut die erste und zweite Ableitung am Zentralpunkt der optimal angepaßten Parabel ermittelt. Da keine der Absorptionsbanden ohne Überlagerung in die Grundlinie ausläuft, wird wie üblich bis zu einem geeigneten Maximum integriert. Hier werden besonders hohe Anforderungen bei der Ermittlung der genauen Position des Maximums gestellt. Da das Spektrum diskontinuierlich aufgenommen wird, kann das Maximum zwischen zwei Meßpunkten liegen. Deshalb werden 15 Meßpunkte im Maximumbereich an eine Parabel angepaßt, und anhand der erhaltenen Parabelfunktion werden die Maximumkoordinaten ermittelt. Dann wird bis zum

Anfang der Absorptionsbande integriert. Für Integrier- und Anpassungsmethoden sei hier auf die Literatur verwiesen (58-59). Bei näherer Betrachtung des kurzwelligen Maximums im 1. Obertonbereich der C-H Streckschwingung hat sich herausgestellt, daß es sich kaum an eine Parabel 2-ten Grades optimal anpassen läßt. Das ist zunächst der Fall im System Decan + CO₂. Die Verhältnisse sind auch nicht besser in den Systemen Adamantan + CO₂ und Octacosan + CO₂, obwohl das Lösungsmittel (das überkritische CO₂) in dem Wellenlängenbereich 1650 - 1790 nm keine Absorptionsbanden aufweist. Weiterhin werden keine Änderungen an den Konturen des ersten Maximums beobachtet, wenn CCl₄ als Lösungsmittel verwendet wird. Diese Fakten beweisen eindeutig, daß die "Schulter" in dem kurzwelligen Maximum keinesfalls von der Absorption des Lösungsmittels herrühren kann. Das Maximum der zweiten, bei höheren Wellenlängen liegenden Absorptionsbande läßt sich jedoch optimal an eine Parabel 2-ten Grades anpassen. Abb. 2.7 zeigt das kurzwellige sowie das langwellige Maximum in einem vergrößerten Maßstab mit den jeweiligen Anpassungsparabeln. Integriert wird vom Anfang des Absorptionsspektrums bis zum zweiten "langwelligen" Maximum, d.h. über eineinhalb Absorptionsbanden sowohl im 1. Oberton als auch im Kombinationsschwingungsbereich. Diese Fläche wurde als Maß für die Konzentration herangezogen. Abb. 2.8 zeigt ein nach der oben erläuterten Glättungsmethode geglättetes Absorptionsspektrum im 1. Obertonbereich

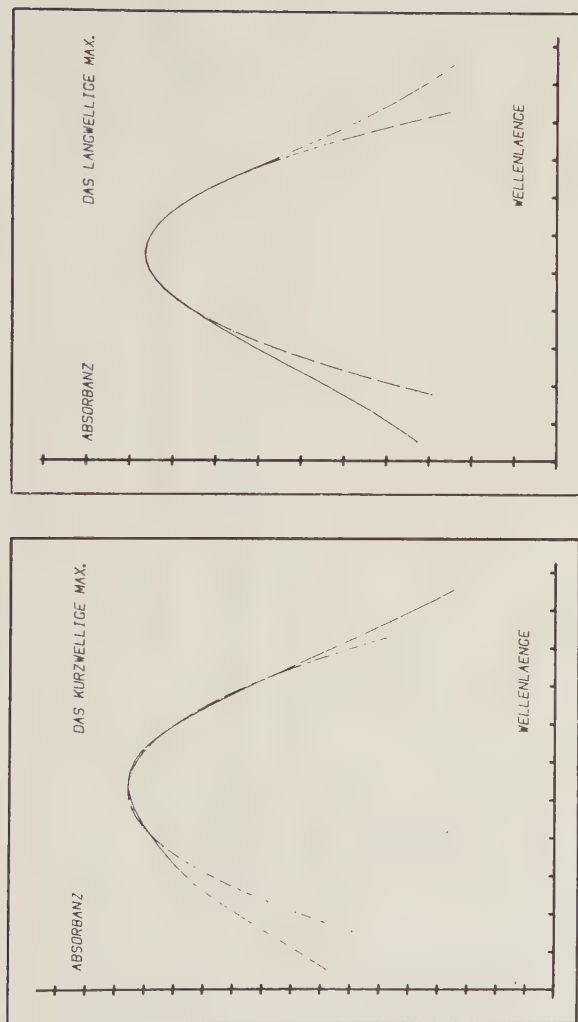


Abb. 2. 7 Das kurzwellige (links) und das langwellige (rechts) Maximum (jeweils durchgezogene Linie) mit der jeweiligen Anpassungsparabel (unterbrochene Linie) im 1.0.T.-Bereich der CH-Streckenschwingung

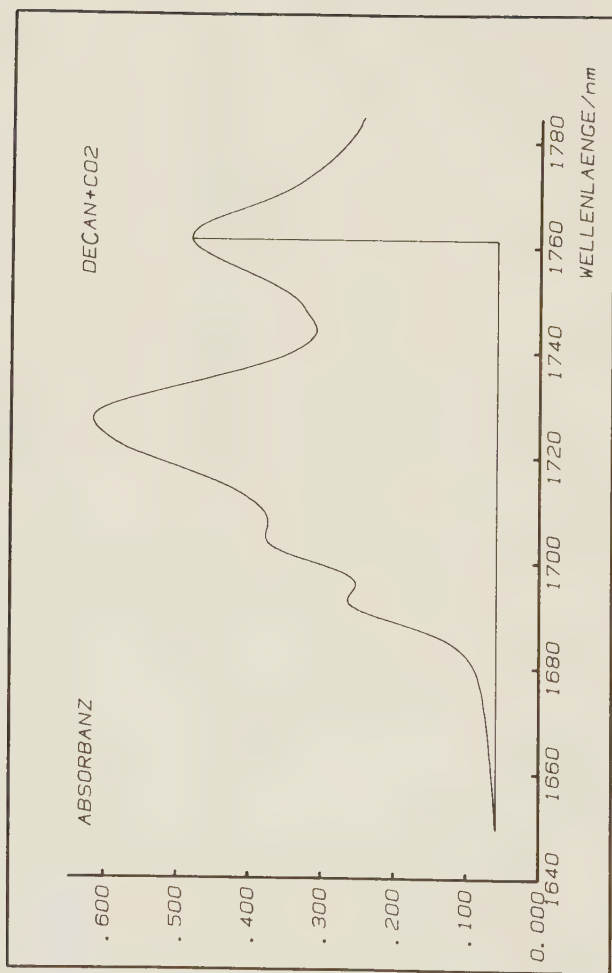


Abb. 2. 8 Die als Maß für die Konzentration herangezogene Fläche des Absorptionsspektrums, hier im 1.0.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung des Systems Decan+CO₂

im System Decan + CO_2 , die umrahmte Fläche gibt die integrierte Absorbanz wieder. Abschließend sei erwähnt, daß die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Peakfläche eines unter denselben Bedingungen mehrfach aufgenommenen Absorptionsspektrums besser als 0,8 % geschätzt wird.

2.10 Ausführung der Messungen

Eine genau bekannte Menge der schwerflüchtigen Komponente wird durch eine der oberen Fensterbohrungen in den Autoklaven eingefüllt. Dann wird der Autoklav auf etwa 15°C heruntergekühlt und an einer mit Steigrohr bestückten CO_2 -Vorratsflasche an das Dosierventil (D_v) (s. Abb. 2.1) angeschlossen. Die Vorratsflasche wird auf etwa 25°C gehalten und damit flüssiges CO_2 in den Autoklaven hineingefördert. Durch Vor- und Nachwiegen der Vorratsflasche kann die eingefüllte CO_2 -Menge genau ermittelt werden. Nun wird Druck und Temperatur so eingestellt, daß das System in der Hochdruckzelle unter ständigem Rühren homogen wird. Darüber hinaus wird der Druck so hoch eingestellt, wie es die Hublänge des Trennsystems erlaubt. Da das Autoklavenvolumen und die absorbierende Substanzmenge bekannt sind, kann B^λ bei dem eingestellten Druck und der eingestellten Temperatur sowie die Gesamtzusammensetzung x bestimmt werden. In Abb. 2.9 wird die Vorgehensweise anhand der Vermessung des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes erläutert.

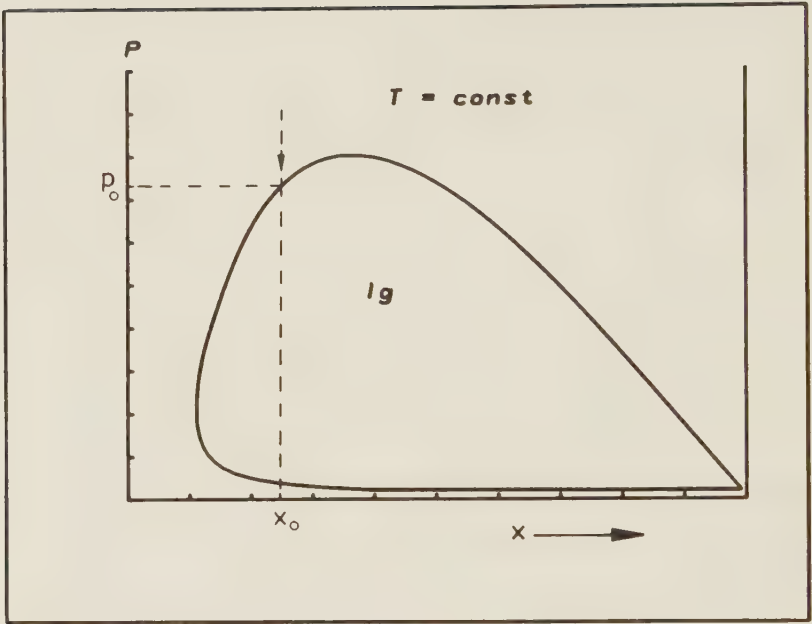


Abb. 2.9 Veranschaulichung des Arbeitsprinzips am Beispiel einer Untersuchung eines Flüssig-Gas-Gleichgewichtes

x_0 sei der im Autoklaven eingestellte Bruttomolenbruch. Bei einer isothermen Verfahrensweise kann die Druckabhängigkeit $B^\lambda(p)$ bis unmittelbar vor dem Entmischungsdruck p_0 ermittelt werden. Der Druck wird dann soweit reduziert, bis sich das System entmischt. Geht man nicht allzu weit in die Mischungslücke hinein, so kann man davon ausgehen, daß durch die Abscheidung der neuen Phase der Absorptionskoeffizient $B^\lambda(p_0)$

konstant bleibt. Damit kann das Absorptionsspektrum der mengenmäßig größeren Phase aufgenommen und unter Verwendung des $B^\lambda(p_o, x_o)$ -Wertes die Konzentration c ermittelt werden. Wiederholt man die Messung bei verschiedenen Bruttozusammensetzungen und Temperaturen, so erhält man die Abhängigkeit $B^\lambda(p, T, x)$. Solche recht langwierigen Eichmessungen halten sich jedoch in Grenzen, wenn eine Möglichkeit besteht, Absorptionsbanden heranzuziehen, deren Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten sowohl von der Konzentration (keine Assoziation oder Dissoziation) als auch von der Dichte des überkritischen Lösungsmittels vernachlässigbar klein ist. Besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt muß den Eichmessungen bei der Untersuchung des Fluid-Fest-Phasenverhaltens geschenkt werden. Im allgemeinen erwies sich, daß solche Untersuchungen meßtechnisch schwieriger und zeitraubender sind als die von Fluid-Fluid-Gleichgewichten.

In dem heterogenen Bereich wurde meistens mit zunehmender Löslichkeit gemessen. Für die Gleichgewichtseinstellung wurde solange gerührt, bis keine Änderung der Absorbanz mehr beobachtet werden konnte. Die optische Weglänge des oberen sowie des unteren Fensterpaares wurde folgendermaßen bestimmt. Die integrierte Absorbanz einer Decan + CCl_4 Lösung geeigneter Konzentration wurde in einer 1 cm Küvette ermittelt und verglichen mit der integrierten Absorbanz derselben Lösung im Autoklaven an den beiden

Fensterpaaren. Hier ist das Verhältnis der integrierten Absorbanz gleich dem Verhältnis der optischen Weglängen. Für die Analyse der flüssigen Phase in dem System Decan + CO_2 durch das untere Fensterpaar war eine optische Weglänge von etwa 4 mm erforderlich, am oberen Fensterpaar für die Erfassung der Gasphase in allen drei untersuchten Systemen war jedoch eine optische Weglänge von etwa 24 mm notwendig. Bedenkt man, daß sich beim Abdrücken des Autoklaven bis 2,5 kbar der Außendurchmesser um $3 \cdot 10^{-2}$ mm reversibel (elastisch) ausdehnt, konnten Korrekturen der optischen Weglänge wegen Druckeinwirkung vernachlässigt werden. Ebenso konnte der Temperatureinfluß auf die optische Weglänge in dem experimentellen Meßbereich vernachlässigt werden. Die Absorptionsspektren wurden unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Scan-Geschwindigkeit $0,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$

Pen Period (Dämpfung) 1 s

Absorbanzbereich 0,2 - 1,2

Optische Bandbreite (SBW) 0,5 nm

Die mittlere natürliche Bandbreite sowohl in dem ersten Oberschwingungsbereich als auch in dem Kombinationsschwingungsbereich der C-H Streckschwingung liegt bei etwa 20 nm. Bei einem Verhältnis von optischer zu natürlicher Bandbreite von $1/40$ weicht die gemessene von der wahren Peakhöhe um 0,08 % ab (60-61, 54). Spektrenaufnahmen bei noch niedrigeren Scan-Geschwindigkeiten erbrachten keine zusätzliche Erhöhung der Peakfläche bzw. der Peakhöhe. Die Spektren im Kombinations-

schwingungsbereich wurden jedoch wegen der recht geringen Lichtintensität dort mit einer optischen Bandbreite bis etwa 1,5 nm aufgenommen. Hier muß daran erinnert werden, daß durch die Verarbeitungsmethode des elektrischen Signals die "wahre" Wiedergabe des Absorptionsspektrums nicht vom dynamischen Verhalten des Schreibers abhängt, sondern von der entsprechenden Datenübertragungsrate bei einer vorgegebenen optischen Bandbreite und Scan-Geschwindigkeit.

Zur Reinigung des Meßraumes wird eines der beiden unteren Fenster demontiert, wie es die Abb. 2.10 zeigt, und statt dessen ein mit einem O-Ring abgedichteter Spülsatz [3] eingeschraubt, durch den eine hart gelötete Stahlkapillare [5] hindurchgeleitet wurde. Während das eine Ende der Kapillare unmittelbar über den Autoklavboden hineinreicht, ist an das andere Ende ein Hochdruckventil montiert. Mit Hilfe dieser Vorrichtung und des Dosierventils (Dv) (s. Abb. 2.1) wird ein organisches Lösungsmittel (meistens Hexan) in die Zelle angesaugt und unter ständigem Rühren bei Temperaturen zwischen 50 und 60° C auf etwa 100 bar komprimiert. Dann wird das mit Meßsubstanz beladene Lösungsmittel durch die Spülvorrichtung herausgedrückt und anschließend der Meßraum evakuiert. Der Spülprozeß wird solange wiederholt, bis das Evakuieren keinen sichtbaren Niederschlag an den Fenstern hinterläßt. Erfahrungsgemäß muß die Autoklavenreinigung bei Messungen mit festen Substanzen besonders sorgfältig erfolgen.

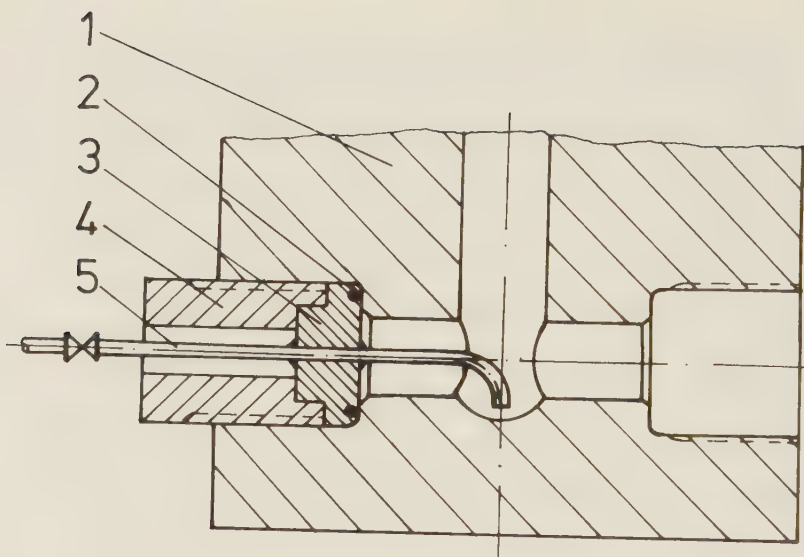


Abb. 2.10 Der in einer Fensterbohrung eingebaute Spülsatz

1 = Autoklavenkörper

2 = O-Ring

3 = Stahleinsatz

4 = Verschraubung

5 = an den Stahleinsatz hartgelötete
Kapillare

2.11 Substanzen

Zur Reinigung des von der Firma Agafco bezogenen Kohlendioxids (99,9 %) wurde an die Druckflasche eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim angeschlossen. Diese Nachreinigung erwies sich als ausreichend, da die Hauptverunreinigungen Sauerstoff und Wasser gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar waren.

Das von der Firma Fluka bezogene Decan und Octa-
cosan in der Reinheit "Purum" ($\geq 99\%$) sowie das
von der Firma EGA-Chemie bezogene Adamantan in der
Reinheit "Goldmarke" ($99+\%$) wurden ohne weitere
Reinigung eingesetzt. Gaschromatische Untersuchungen
ergaben keine nennenswerten Verunreinigungen.

3. Messergebnisse

3.1 Messprogramm

Nachdem die Apparatur fertiggestellt und die einzelnen Teile auf einwandfreie Funktionsfähigkeit geprüft worden waren, war das nächste Ziel dieser Arbeit, die Leistungsfähigkeit der Apparatur bei der Untersuchung verschiedener Gleichgewichtstypen unter Beweis zu stellen. Eine harte Bewährungsprobe für das entwickelte Trennsystem stellt z.B. die Untersuchung des Flüssig-Gas-Gleichgewichtes des Systems Decan + CO_2 dar, nicht zuletzt wegen des flachen Verlaufes der $p(x)$ -Isothermen im kritischen Bereich besonders bei niedrigen Temperaturen (siehe z.B. 3.2). Im Hinblick auf die Wichtigkeit des überkritischen CO_2 als Lösungsmittel bei der Fluidextraktion (66) wurde dieses Gas in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Systemen als überkritische Komponente gewählt.

In der Tab. 3.1 sind die untersuchten Systeme mit dem erfaßten Druck- und Temperaturbereich sowie den jeweiligen Gleichgewichtstypen zusammengestellt. Die Untersuchung dieser Systeme hat ebenfalls das weitgesteckte Ziel, den Einfluß des Aggregatzustandes einer Substanz sowie den Einfluß des Tripelpunktes zweier Isomeren auf das Löslichkeitsverhalten dieser Substanzen in überkritischen Gasen näher zu untersuchen.

System	Temperatur- bereich	Druckbereich	Gleichge- wichtstyp
Decan + CO ₂	340-400 K	100-200 bar	lg
Adamantan + CO ₂	340-400 K	bis 1000 bar	gs
Octacosan + CO ₂	320-360 K	bis 1000 bar	gs , fl-fl

Tab. 3.1 Zusammenstellung des Temperatur- und Druckbereiches sowie der Gleichgewichtstypen der untersuchten binären Systeme

Die folgenden Ergebnisse wurden nach der isothermen Meßweise erhalten. Entsprechend des oben erörterten Meßverfahrens ist es möglich, eine $p(c)$ -Isotherme in einer einzigen Meßreihe zu erfassen, d.h. eine Isotherme setzt sich aus verschiedenen $p(c)$ -Stücken zusammen, die manchmal bei Temperaturen gemessen wurden, die um einige zehntel Kelvin differieren. Es wurde nicht versucht, bei der Aufstellung der $p(c)$ -Isothermen dieser Tatsache Rechnung zu tragen. Die genauen Temperaturen, bei denen die einzelnen Meßpunkte erhalten wurden, sind jedoch im Anhang tabelliert. Die Temperaturangaben für die einzelne Isotherme sind daher als Mittelwerte aufzufassen.

3.2 Das System Decan + CO₂

Das Phasenverhalten dieses Systems wurde bei vier verschiedenen Temperaturen (343, 362.5, 382, 402 K) jeweils in Abhängigkeit vom Druck untersucht.

Zur Bestimmung der Konzentration des Decans in den beiden koexistierenden Phasen wurden ausschließlich die Absorptionsbanden im 1. Obertonbereich (1.O.T.) der CH-Streckschwingung herangezogen, d.h. in dem Wellenlängenbereich 1785-1650 nm. Die entsprechenden molaren Absorptionskoeffizienten B^λ sind bei den oben angegebenen Temperaturen und in einem weiten Druck- sowie Konzentrationsbereich im Anhang in der Tab. 5.1 zusammengestellt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß in der vorliegenden Arbeit die mit den jeweiligen Molmassen reduzierten molaren Absorptionskoeffizienten $\frac{B^\lambda}{M}$ angegeben und tabelliert werden. Damit ist es einfacher, die auf ein Gramm Substanz bezogenen Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Stoffe miteinander zu vergleichen. Die bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachteten (B^λ/M) -Werte zeigt Abb. 3.1 gegen die Konzentration aufgetragen. Daraus geht hervor, daß B^λ innerhalb der experimentellen Fehlergrenze druck- und temperaturunabhängig ist. Außerhalb der Meßfehlergrenze liegt jedoch der geringfügige Anstieg der Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Konzentration; er beträgt etwa 5 % über den gesamten erfaßten Konzentrationsbereich.

Abb. 3.2 zeigt zwei Absorptionsspektren in der flüssigen (unterbrochene Linie) sowie in der gasförmigen Phase (durchgezogene Linie). Eine genaue Betrachtung führt zur Feststellung, daß beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase eine

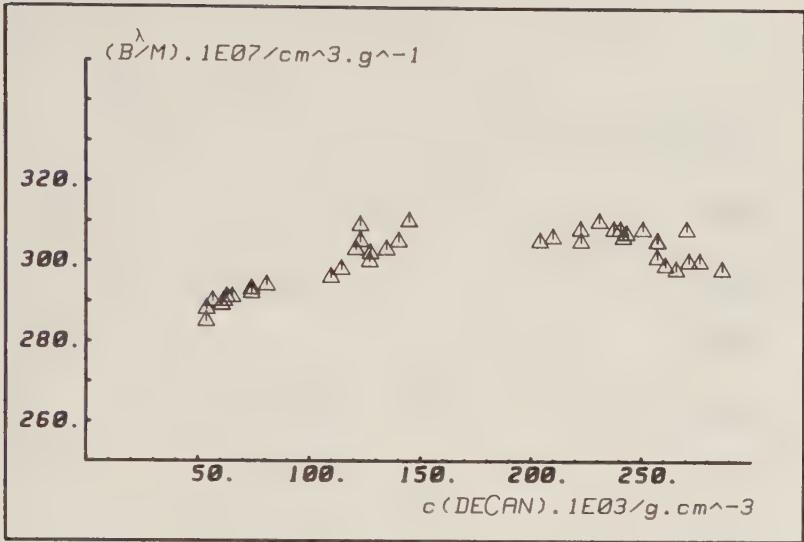


Abb. 3.1 Konzentrationsabhängigkeit des molaren Absorptionskoeffizienten des Decans im komprimierten CO_2 im 1.0.T.-Bereich der CH-Streckschwingung

geringfügige Erhöhung der Intensität der kurzwelligen Absorptionsbande auftritt. Anschließend sei noch erwähnt, daß mit der Bezeichnung "erster Obertonbereich der CH-Streckschwingung" ausschließlich der Frequenz- bzw. Wellenzahlbereich gemeint ist, bei dem diese Absorptionsbanden auftreten. Nähere Untersuchungen des Pentanspektrums (49) ergaben jedoch, daß die kurzwellige Absorptionsbande (bei etwa 1720 nm)

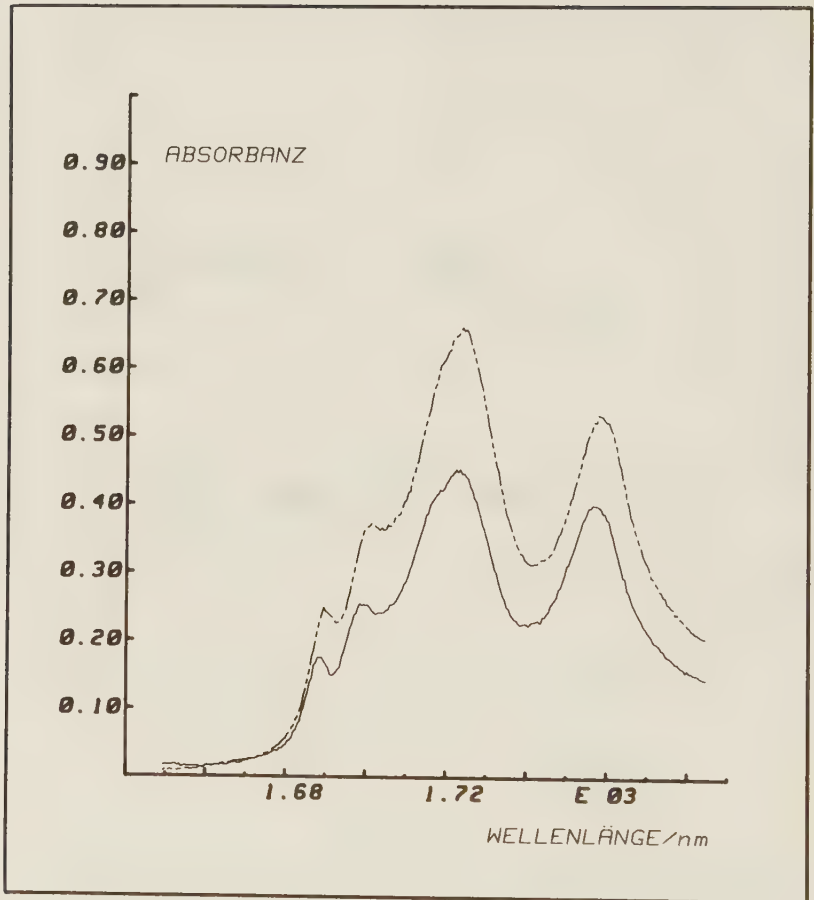


Abb. 3. 2 Typische Absorptionsspektren des Systems Decan+CO₂ in der flüssigen (unterbrochene Linie) sowie in der gasförmigen Phase (durchgezogene Linie) im 1.0.µ-Bereich der C-H-Streckschwingung

die Kombinationsschwingung der symmetrischen und asymmetrischen CH-Streckschwingung der Methylengruppe darstellt, d.h. $\nu_a + \nu_s$, während die langwellige Absorptionsbande (bei etwa 1775 nm) den 1. Oberton der asymmetrischen CH-Streckschwingung der Methylengruppe, d.h. $2 \nu_a$ darstellt. Die beiden kurzwelligen "Schultern" rühren eindeutig von der Schwingung der Methylenendgruppen $-\text{CH}_3$ her; sie verschwinden nahezu im Octacosanspektrum.

Die experimentellen Ergebnisse für das Phasenverhalten dieses Systems sind für die oben angegebenen Temperaturen im Anhang in den Tab. 5.2 - 5.9 zusammengestellt. Abb. 3.3 zeigt die $p(\log c)$ -Isothermen. Sie sind als oberer Teil der in Abb. 1.1 diskutierten isothermen Schnitte eines Flüssig-Gas-Gleichgewichtes aufzufassen. Die rechten Kurvenäste geben die Konzentration der schwerflüchtigen Komponente in der flüssigen Phase an, während die linken die Löslichkeit derselben Komponente in der Gasphase angeben. Bei der Auswertung der Absorptionsspektren der Gas- sowie der Flüssigkeitsseite wurde der oben angegebenen Konzentrationsabhängigkeit der molaren Absorptionskoeffizienten Rechnung getragen; in den Tab. 5.2 - 5.9 sind auch die Absorptionskoeffizienten, mit denen die einzelnen Meßpunkte ausgewertet wurden, angegeben. Dem in solchen Systemen üblichen, zur CO_2 -reichen Seite hin verschobenen asymmetrischen Kurvenverlauf wird durch die halblogarithmische

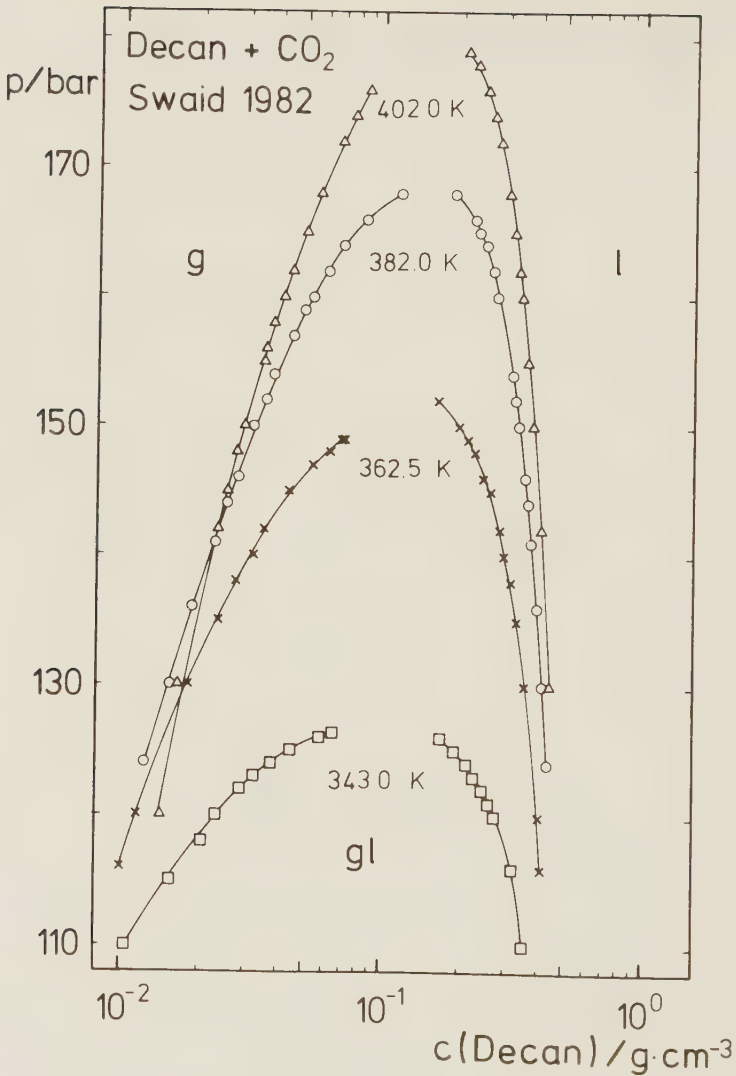


Abb. 3.3 Halblogarithmische $p(c)$ -Auftragung des Flüssig-Gas-Gleichgewichtes für das System Decan + CO₂ bei vier verschiedenen Temperaturen

Auftragung entgegengewirkt, aber auch dadurch, daß die Konzentration in Masse und nicht in Mol pro Volumeneinheit ausgedrückt wird. Die Konzentration des Decans steigt in der Gasphase mit zunehmendem Druck in dem angegebenen Temperaturbereich von etwa 10 auf etwa 100 mg/cm^3 , in der flüssigen Phase nimmt die Konzentration jedoch ab, bis bei dem kritischen Druck die beiden Phasen identisch werden, d.h. die beiden Komponenten werden in jedem Verhältnis mischbar.

Erwartungsgemäß zeigen die $p(c)$ -Isothermen einen flachen Verlauf im kritischen Konzentrationsbereich, besonders bei niedrigen Temperaturen. Konzentrationen in der Gasphase höher als 60 mg/cm^3 konnten bei 343 K nicht gemessen werden wegen der sehr labilen Schichtung der beiden koexistierenden Phasen. Bei dieser Temperatur führt eine Druckerhöhung um 1 bar zu einer Konzentrationszunahme des Decans in der Gasphase von etwa 50 %. Der glatte und in sich konsistente Verlauf der Isothermen beweist demzufolge die hohe Reproduzierbarkeit, mit der der Druck in der Zelle über das Trennsystem eingestellt werden kann.

Eine Schlüsselrolle spielt die Überschneidung der Gasäste der verschiedenen $p(c)$ -Isothermen bei der Betrachtung des Druck- und Temperatureinflusses auf das Löslichkeitsverhalten. Bei konstantem Druck nimmt unterhalb eines Schnittpunktes die Löslichkeit des Decans in der Gasphase mit zunehmender Temperatur zu; damit ähnelt das Löslichkeitsverhalten dem in verdünnten Gasen, d.h. hier wird das Löslichkeits-

verhalten maßgebend durch den Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponente bestimmt. Oberhalb eines Schnittpunktes bedeuten jedoch höhere Temperaturen höhere Löslichkeiten, ebenfalls bei konstantem Druck betrachtet. Eine Erklärung dieses Löslichkeitsverhaltens in dem oberen Druckbereich wäre aufgrund der übermäßigen Dichteabnahme durch die Temperaturerhöhung möglich.

Das Auftreten von Schnittpunkten weist hinsichtlich der Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens mindestens auf zwei entgegengesetzte Effekte hin. Während unterhalb eines Schnittpunktes der Dampfdruck das Löslichkeitsverhalten maßgebend beeinflusst, ist dies oberhalb des Schnittpunktes durch die Dichte der überkritischen Komponente gegeben. Eine $\rho(c)$ -Auftragung zeigt Abb. 3.4, wobei ρ die Dichte des überkritischen Lösungsmittels (CO_2) darstellt; sie wurde nach einer von der IUPAC veröffentlichten Zustandsgleichung berechnet (62). Nunmehr bedeutet ein Vergleich des Löslichkeitsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Lösungsmitteldichte nichts anderes, als den Druck bei diesen Temperaturen so einzustellen, daß sich eine konstante Dichte des reinen Lösungsmittels einstellen würde. D.h. es wird das Lösungsvermögen des Lösungsmittels konstanter Dichte bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Hier liegen eindeutige Verhältnisse vor; höhere Temperaturen bei konstanter Lösungsmitteldichte bedeuten höhere Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase, die Löslichkeit in der flüssigen Phase

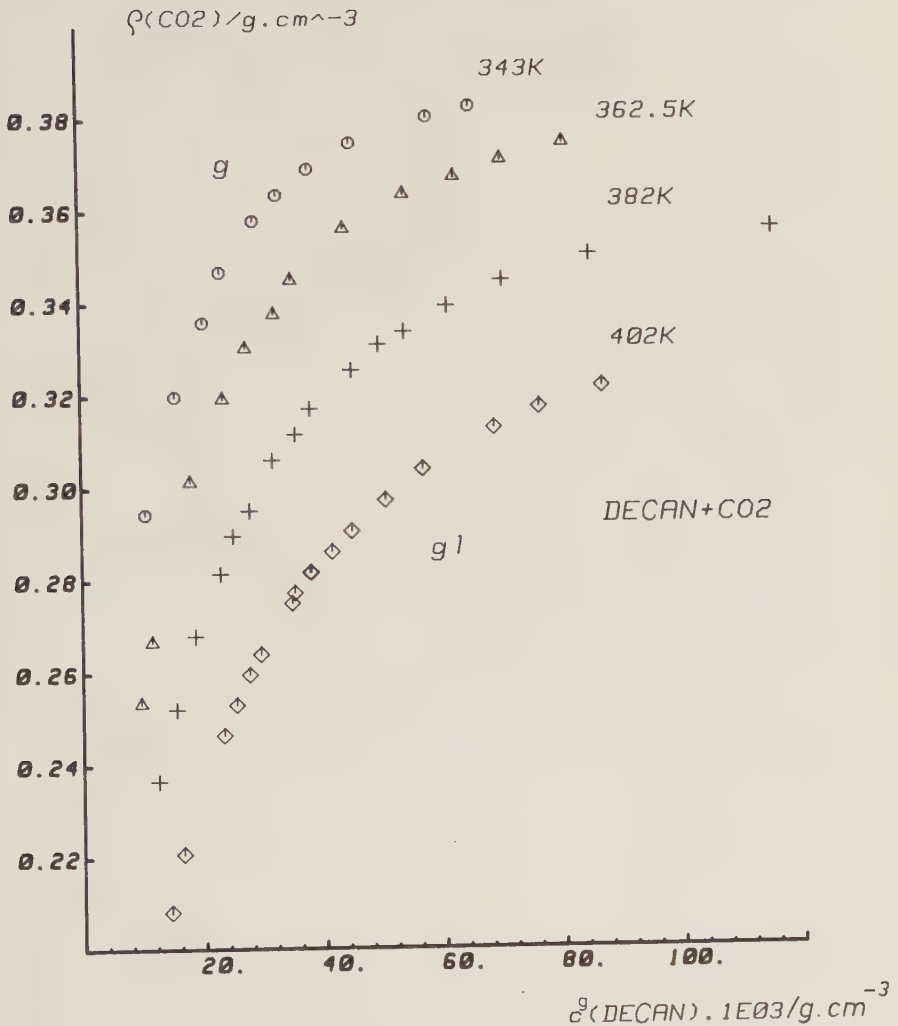


Abb. 3.4 Der Einfluß der Dichte des komprimierten CO_2 auf die in der Gasphase erreichte Löslichkeit des Decans bei vier verschiedenen Temperaturen

wurde in diese weiterführende Betrachtung nicht mit einbezogen. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit bei konstant gehaltener Dichte ist wiederum sehr stark vom betrachteten Dichtebereich abhängig. Bei niedrigen Dichten ist der Temperatureffekt wesentlich geringer als bei höheren Dichten. Alle Isothermen laufen bei niedrigen Dichten zusammen und erreichen dort Konzentrationen, die den jeweiligen Dampfdrücken des Decans entsprechen. Einen unmittelbaren Eindruck von der Erhöhung der Dampfdichte des Decans durch das komprimierte überkritische Gas erhält man bei der Auftragung $p(c^g/c^{*g})$, wobei c^{*g} die dem Dampfdruck des Decans bei den jeweiligen Temperaturen entsprechende Konzentration darstellt. Solch eine halblogarithmische Auftragung zeigt Abb. 3.5. Der Dampfdruck wurde nach der in API-Tabellen (109) angegebenen Antoine-Gleichung $\log(p^*/\text{mm Hg}) = A - B/(C + (T/K) - 273.15)$

berechnet, wobei A, B und C Antoine-Konstanten sind.

$$A = 6.94363$$

$$B = 1495.17$$

$$C = 193.858$$

Die entsprechende Konzentration c^{*g} wurde dann unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ermittelt. Die Dampfdichteerhöhung c^g/c^{*g} , im Angelsächsischen "Enhancement factor" genannt, erreicht den Wert 1 bei normalen Drücken, d.h. die $p(\log(c^g/c^{*g}))$ -Kurven werden sich im Koordinatenursprung treffen.

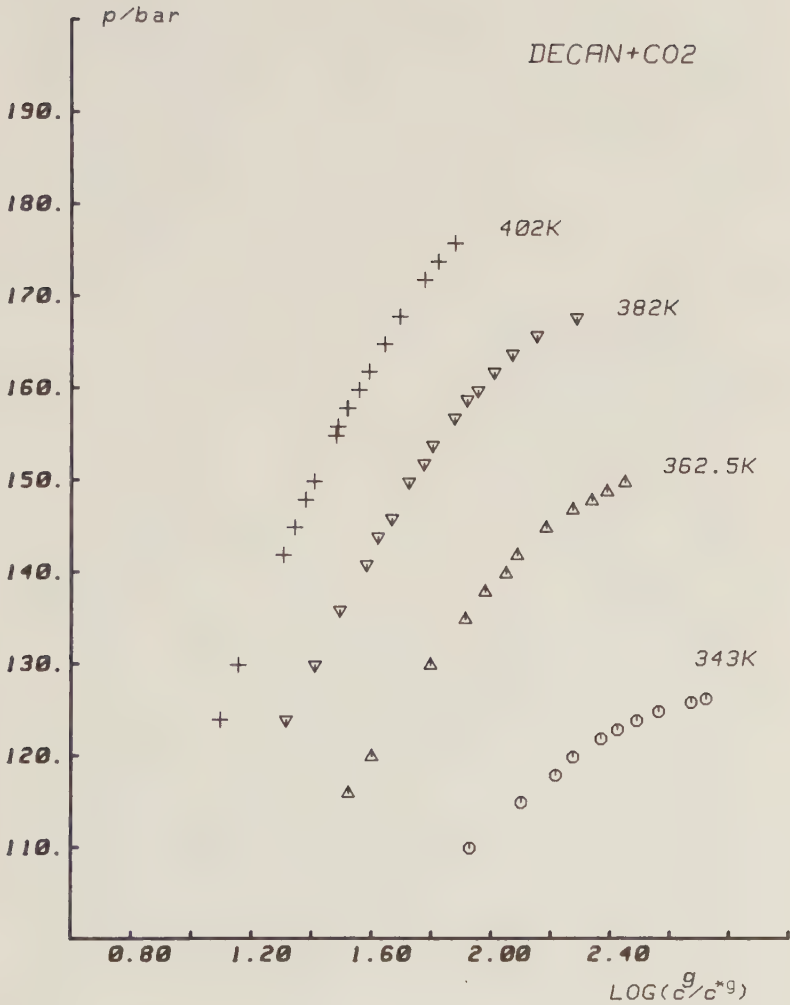


Abb. 3.5 Der Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Decans im komprimierten CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen

Wie aus der Abb. 3.5 hervorgeht, nimmt die isobare Dampfdichteerhöhung mit abnehmender Temperatur zu. Höhere Enhancementfaktoren werden bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, außerdem ist die Steigerung der Enhancementfaktoren mit dem Druck dort stärker als bei höheren Temperaturen. Die Kurven werden mit zunehmendem Druck immer flacher und erreichen schließlich die den jeweiligen kritischen Konzentrationen entsprechenden Werte. Dort können, wegen des Fehlens von Löslichkeitsmaxima, Werte erreicht werden, die der Dichte des reinen Decans entsprechen. Typische Werte der Enhancementfaktoren in dem vorliegenden experimentellen Bereich liegen zwischen 500-800. Abschließend sei noch erwähnt, daß dieses System bereits Anfang der 60er Jahre von Sage und Reamer nach der volumetrischen Bestimmungsmethode der Entmischung untersucht wurde (97). Hervorragende Übereinstimmung mit ihren Ergebnissen wird bei 382 K beobachtet. Bei 402 K liegen die Konzentrationswerte von Sage und Reamer etwa um 5 % höher als die hier beobachteten, d.h. innerhalb der Fehlergrenzen der Experimente und der Interpolation wird doch befriedigende Übereinstimmung erzielt. Bei niedrigen Temperaturen jedoch werden von den oben genannten Autoren zunehmend kleinere Konzentrationswerte in der Gasphase beobachtet.

3.3 Das System Adamantan + CO₂

Das Adamantan (C₁₀H₁₆, tricyclo [3,3,1,1^{3,7}] decan) schmilzt erst bei 542,3 K ($\hat{=}$ 269,1°C) (98). Aus dem Phasenverhalten dieses Systems sollen im Vergleich zu Decan + CO₂ Rückschlüsse über den Einfluß des Aggregatzustandes zweier Isomeren auf die Löslichkeit im komprimierten CO₂ gezogen werden.

Um später einen direkten Vergleich im Phasenverhalten zwischen den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen zu ermöglichen, wurde dieses System ebenfalls bei denselben vier Temperaturen (343, 362.5, 382 und 402 K) in Abhängigkeit vom Druck untersucht.

Wie bereits oben erläutert, müssen nach der vorliegenden Meßmethode zunächst die Eichfaktoren, d.h. die molaren Absorptionskoeffizienten B^{λ} ermittelt werden. Es wurde zunächst der 1. Oberton-Bereich der CH-Streckschwingung herangezogen, d.h. das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich 1650-1790 nm. Die dazu gehörigen Absorptionskoeffizienten wurden im Temperaturbereich 343-418 K und im Druckbereich 100-900 bar ermittelt. Eine Zusammenstellung der beobachteten (B^{λ}/M)-Werte findet man im Anhang in der Tab. 5.10. Hiernach wurden um etwa 10 % kleinere Werte für das Verhältnis B^{λ}/M beobachtet als bei Decan + CO₂. Da hier noch kleinere Löslichkeiten erwartet werden, mußte der Kombinationsschwingungsbereich der CH-Streckschwingung mit anderen Molekül-

schwingungen herangezogen werden. Er liegt im Wellenlängenbereich 2220-2360 nm. Die Absorption ist zwar dort etwa zweieinhalb mal intensiver als im 1. Obertonbereich, relativ niedrige Lichtintensität sowie größere erforderliche Grundlinienkorrekturen in diesem Wellenlängenbereich führen jedoch zwangsläufig zu einem höheren experimentellen Fehler. Die entsprechend erhaltenen (B^{λ}/M) -Werte in einem weiten Druck- und Temperaturbereich sind im Anhang in Tab. 5.11 aufgeführt. Die Werte in der Tab. 5.12 sind ohne Grundlinienkorrektur angegeben; mit diesen Werten wurde eine Meßreihe ausgewertet, bei der ebenfalls keine Grundlinienkorrektur vorgenommen wurde.

Abb. 3.6 zeigt typische Absorptionsspektren im 1. Obertonbereich sowie im Kombinationsschwingungsbereich (b) sowohl für Adamantan (durchgezogene Linie) als auch für Octacosan (unterbrochene Linie). In den beiden Spektralbereichen wurde das langwellige Absorptionsmaximum als Ende des Integrationsbereiches herangezogen. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, daß durch die oben erläuterte Auswertungsmethode der Absorptionsspektren das Maximum primär durch den Verlauf im Maximumbereich (7,5 nm-Breite) festgelegt wird und somit die Reproduzierbarkeit durch den veräuschten Verlauf besonders im Kombinationsschwingungsbereich kaum beeinflußt wird. Wie aus den Tab. 5.10 - 5.12 hervorgeht, sind die molaren Absorptionskoeffizienten B^{λ} in dem untersuchten Druck-, Temperatur-

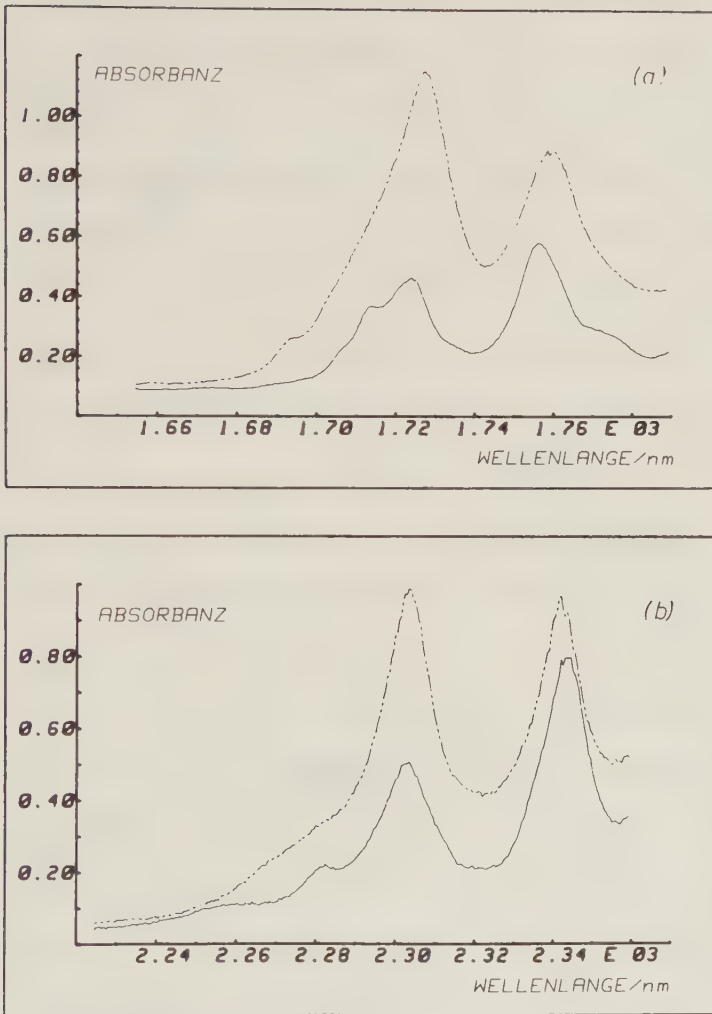


Abb. 3. 6 Typische Absorptionsspektren des Adamantans (durchgezogene Linie) und Octacosans (unterbrochene Linie)
a) im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung
b) im Kombinationsschwingungsbereich

und Konzentrationsbereich in den beiden Spektralbereichen konstant, bzw. unabhängig von Druck, Temperatur und Konzentration. Abb. 3.7 zeigt die beobachteten (B^{λ}/M) -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Der relativ kleine Konzentrationsbereich, über den die Absorptionskoeffizienten im Kombinationsschwingungsbereich ermittelt wurden, ist völlig ausreichend; denn dieser Spektralbereich wurde ausschließlich für den Löslichkeitsbereich kleiner Konzentration herangezogen.

Das Löslichkeitsverhalten wurde bei den oben angegebenen Temperaturen und Drücken bis 1 kbar untersucht. Die Löslichkeitsdaten sind im Anhang in den Tabellen 5.13 - 5.16 zusammengestellt. Abb. 3.8 zeigt eine halblogarithmische Auftragung der $p(c)$ -Isothermen. Oben links in der Abbildung ist die Struktur des Adamantans eingezeichnet. Die Kurven geben die Adamantankonzentration in der mit einem festen Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Gasphase wieder. Der experimentelle Temperaturbereich liegt zwischen den in Abb. 1.2 angegebenen kritischen Endpunkten, und die hier vorgestellten Isothermen sind auch als ein Teil der dort behandelten isothermen $p(x)$ -Schnitte aufzufassen. Bei niedrigen Drücken ist die Löslichkeit äußerst gering ($\sim 5 \text{ mg/cm}^3$); sie steigt jedoch relativ schnell mit steigendem Druck, erreicht ein leichtes Maximum und nimmt dann

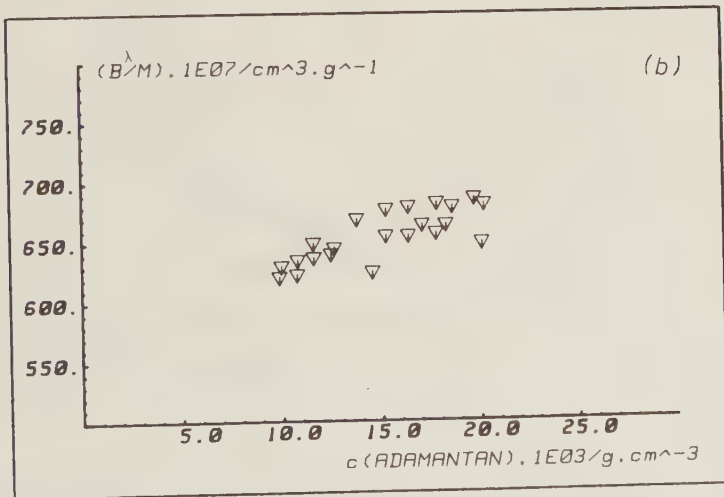
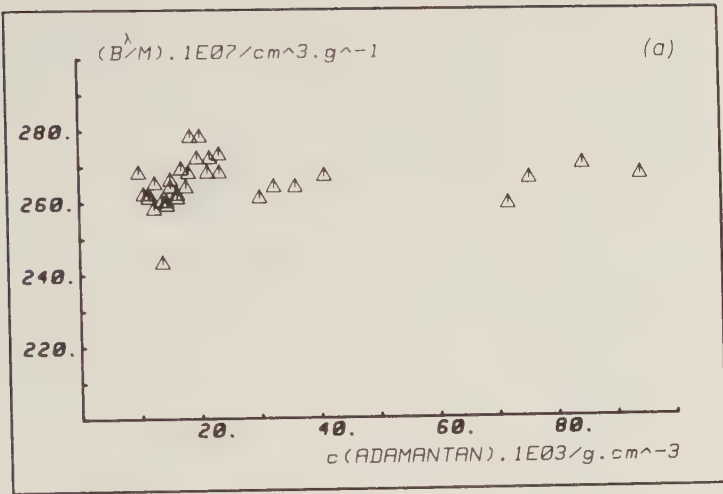


Abb. 3. 7 Die Abhängigkeit des bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachteten molaren Absorptionskoeffizienten des Adamantans in CO_2 von der Konzentration

a) im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung

b) im Kombinationsschwingungsbereich

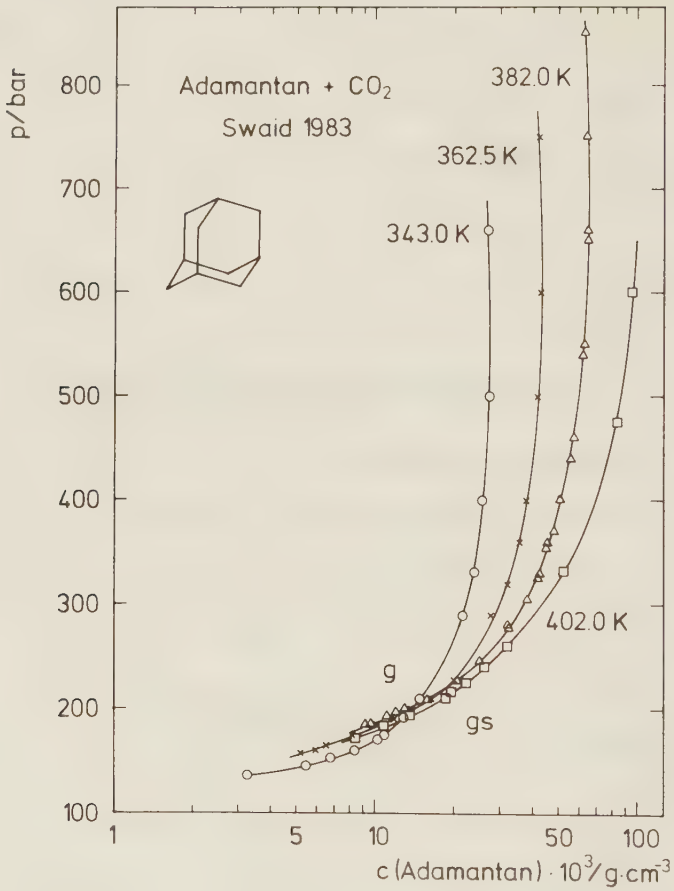


Abb. 3. 8 Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO₂ bei vier verschiedenen Temperaturen (halblogarithmische p(c)-Auftragung)

bei noch höheren Drücken geringfügig ab. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Plateaubreite bei niedrigen Drücken zu, d.h. der Anfangsdruck gewinnt immer mehr an Einfluß auf die Löslichkeit. Im Grenzfall erreicht die Steigung dP/dx den Wert null am oberen kritischen Endpunkt, dazu siehe auch Abb. 1.4. Bei höheren Drücken verlaufen alle Isothermen monoton. In einem bestimmten Druckbereich überschneiden sich die Isothermen, womit sich der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit bei konstantem Druck umkehrt. Während die isobare Löslichkeit unterhalb des Schnittpunktes mit zunehmender Temperatur abnimmt, nimmt sie oberhalb des Schnittpunktes zu, d.h. lediglich unterhalb des Schnittpunktes wird der bekannte Effekt einer Ausfällung mit steigender Temperatur beobachtet (s. Abschn. 3.2). Unterhalb des Schnittpunktes wird offenbar die Löslichkeitsherabsetzung durch Erniedrigung der Lösungsmitteldichte nicht durch die Erhöhung des Dampfdrucks kompensiert. Oberhalb des Schnittpunktes nimmt die Löslichkeit wie normalerweise in Flüssigkeiten mit der Temperatur zu. Die maximale Löslichkeit beträgt bei 402 K etwa 100 mg/cm^3 . Bei noch sehr viel niedrigeren Drücken (hier nicht erfaßt) dominiert wiederum der Dampfdruckeffekt, d.h. die Isothermen müssen sich dort noch einmal überschneiden (69). Betrachtet man die Löslichkeit in der fluiden Phase in Abhängigkeit von der Lösungsmitteldichte, verschwindet damit die Überschneidung der Isothermen. Wie bereits beim System Decan + CO_2

erläutert, vergleicht man nunmehr das Lösungsvermögen des Lösungsmittels konstanter Dichte. Höhere Temperaturen bedeuten hier durchweg höhere Löslichkeiten (bei konstanter Dichte).

Abb. 3.9 zeigt eine $\rho(c^g)$ -Auftragung; alle Isothermen laufen zusammen und enden bei sehr niedrigen Dichten in die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Dampfdichten. Hier wird ebenfalls wie beim System Decan + CO_2 die Dampfdichteerhöhung durch das Aufpressen des Überkritischen Lösungsmittels betrachtet. Die Abb. 3.10 zeigt eine halblogarithmische $p(c^g/c^{*g})$ -Auftragung. Der Dampfdruck des Adamantans wurde nach der folgenden Gleichung ermittelt (98):

$$\log(p^*/\text{Torr}) = -2838 / (T/K) + 8.787$$

Bei der Berechnung der Dampfdichte c^{*g} wurde angenommen, daß sich die Dampfphase für das reine Adamantan ideal verhält. Bei Adamantan + CO_2 liegen ebenfalls typische Werte für die Dampfdichteerhöhung von etwa 500 bis 800 vor, sie werden allerdings erst bei Drücken von etwa 400 bar erreicht. Wiederum nimmt die Dampfdichteerhöhung mit abnehmender Temperatur zu. Abschließend sei erwähnt, daß die Konzentration des Adamantans in der festen Phase der des reinen Adamantans entspricht. Die Löslichkeit des CO_2 im festen Adamantan dürfte äußerst gering sein und kaum mit dem Druck zunehmen. Deshalb ist es nicht zu erwarten, daß die fluide und feste Phase bei irgendeinem Druck identisch werden, wie es bei Decan + CO_2 für die gasförmige und flüssige Phase der Fall ist.

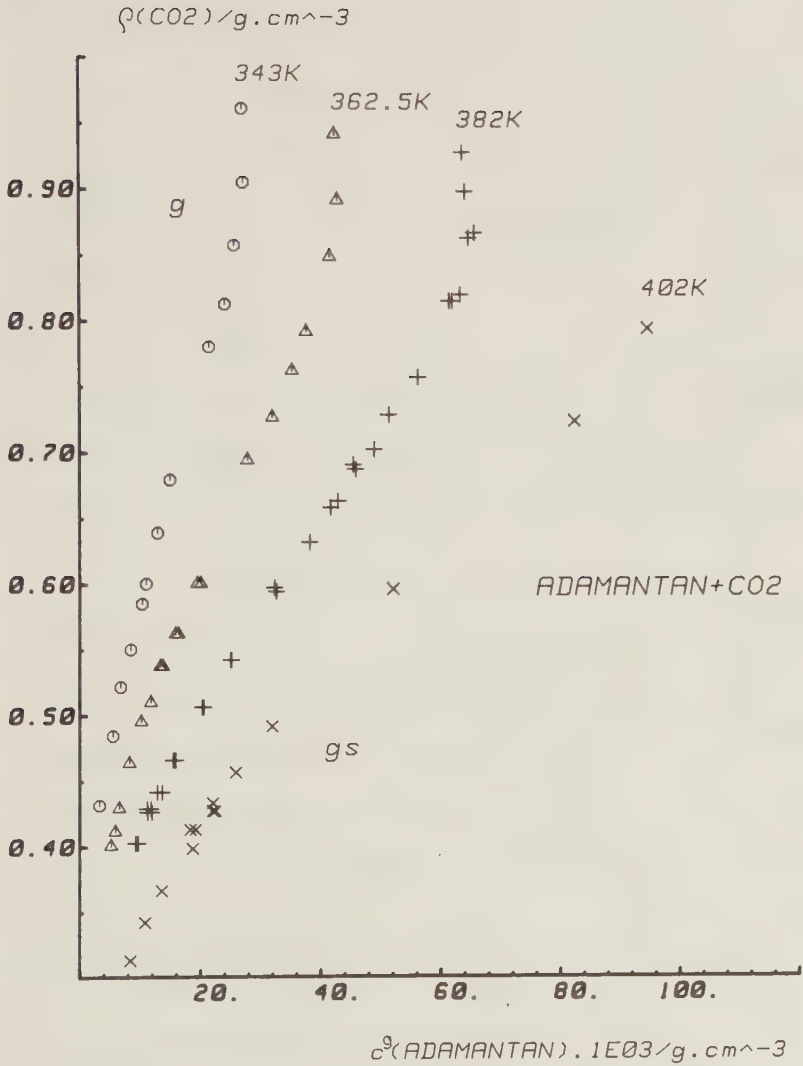


Abb. 3.9 Einfluß der Dichte des CO₂ auf die Löslichkeit des Adamantans bei vier verschiedenen Temperaturen

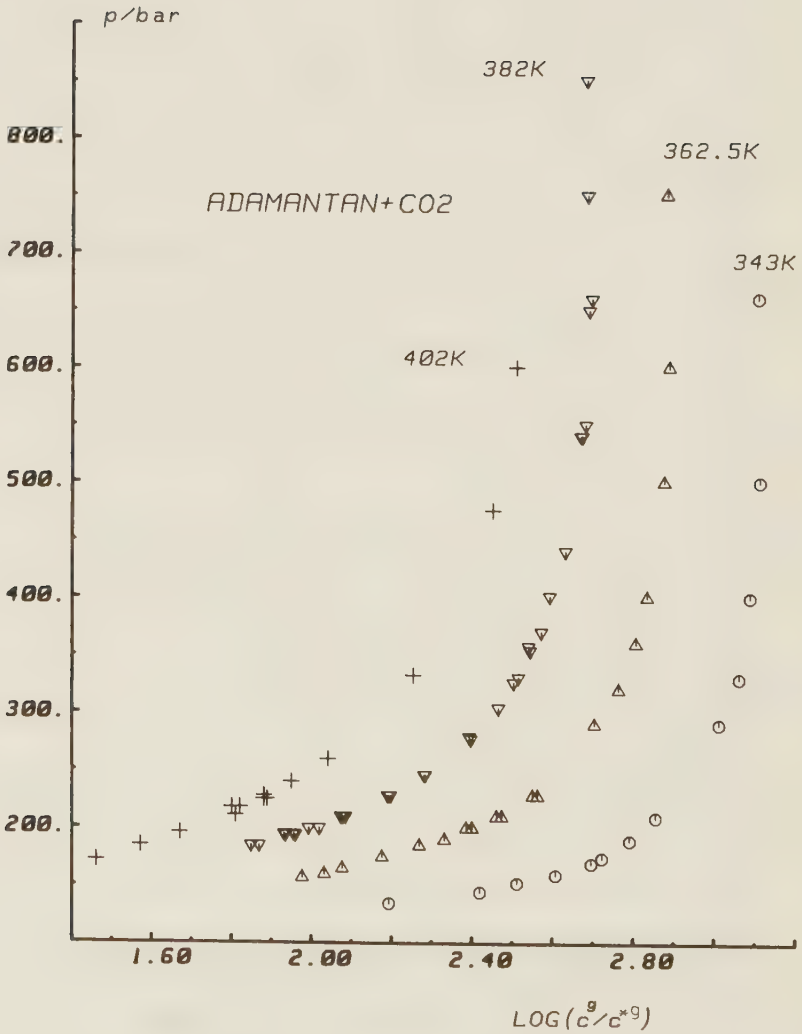


Abb. 3.10 Halblogarithmische Auftragung für den Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Adamantans in komprimiertem CO₂ bei vier verschiedenen Temperaturen

3.4 Das System Octacosan + CO₂

Octacosan schmilzt unter normalen Bedingungen bei 334,35 K (141) und erfährt eine Rotationsumwandlung bei 330,16 K (141, 143-144). Bei 323,7 K liegt das Octacosan im experimentellen Druckbereich als fester Bodenkörper in der Tieftemperaturmodifikation vor und beginnt zu schmelzen bei etwa 326 K unter etwa 200 bar CO₂-Druck.

Das Phasenverhalten dieses Systems wurde bei drei Temperaturen 323,7, 343 und 362,5 K in Abhängigkeit vom Druck bis etwa 1 kbar untersucht. Bei 323,7 K wurde das Fluid-Fest-Gleichgewicht untersucht, während bei den beiden höheren Temperaturen das Fluid-Fluid-Gleichgewicht untersucht wurde.

Bei diesem System mußten für die Konzentrationsbestimmung wiederum sowohl der 1.O.T.-Bereich als auch der Kombinationsschwingungsbereich der CH-Streckschwingung herangezogen werden. Typische Absorptionsspektren von Octacosan in komprimiertem CO₂ in den beiden Wellenlängenbereichen zeigt Abb. 3.6. Die entsprechenden molaren Absorptionskoeffizienten B^{λ} wurden bei 343 und 362,5 K in einem weiten Konzentrations- und Druckbereich ermittelt. Die beobachteten Werte im 1.O.T.- und im Kombinationsschwingungsbereich sind im Anhang in den Tabellen 5.17 und 5.18 zusammengestellt. Aufgrund der recht geringen Löslichkeit bei 323,7 K wurde darauf verzichtet, dort Eichmessungen zur Bestimmung von B^{λ} auszuführen. Da die Absorptionskoeffizienten temperaturunabhängig

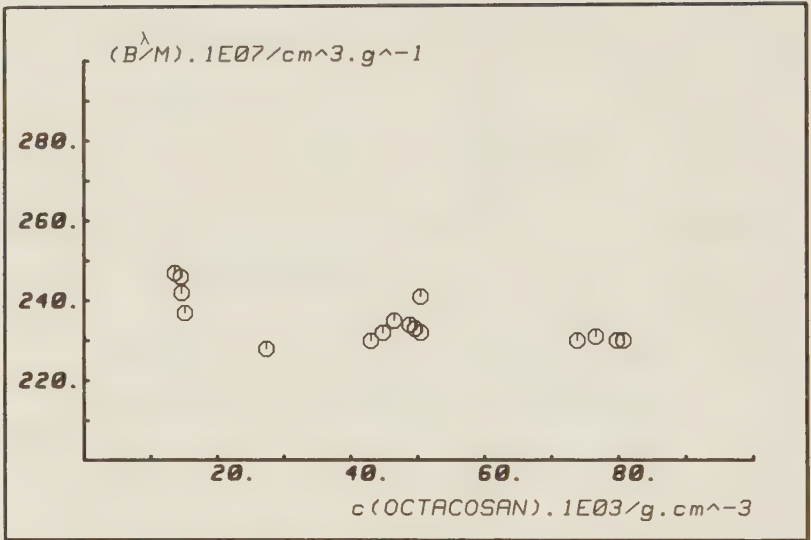


Abb. 3.11 Der bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachtete Quotient B^{λ}/M im 1.0.T.-Bereich der CH-Streckschwingung für Octacosan in CO_2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Octacosans

sind, wurden die bei höheren Temperaturen erhaltenen B^{λ} -Werte für die Auswertung der integrierten Absorbanzen dieser Isothermen herangezogen. Abb. 3.11 zeigt eine Auftragung des bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachteten Quotienten B^{λ}/M im 1.0.T.-Bereich gegen die Konzentration. Es geht daraus hervor, daß die molaren Absorptionskoeffizienten innerhalb der experimentellen Fehlergrenze druck-, temperatur- und konzentrationsunabhängig sind. Ähnliche Ergebnisse

wurden auch im Kombinationsschwingungsbereich beobachtet, wie es der Tab. 5.18 leicht zu entnehmen ist. Hier werden im 1.O.T.-Bereich um etwa 10 % kleinere (B^λ / M) -Werte beobachtet als bei Adamantan + CO_2 bzw. etwa 20 % kleinere als bei Decan + CO_2 . Da die Absorptionskoeffizienten im Kombinationsschwingungsbereich etwa fünfmal höher als im 1.O.T.-Bereich sind, war es möglich, solch niedrige Konzentrationen bei 323,7 K noch zu erfassen.

Die Löslichkeitsdaten bei den drei oben genannten Temperaturen und bei Drücken bis etwa 800 bar sind im Anhang in den Tab. 5.19 - 5.21 zusammengestellt. Die $p(c)$ -Isothermen sind halblogarithmisch in Abb. 3.12 aufgetragen. Bei den Isothermen 323.7 K liegt ein Fluid-Fest-Gleichgewicht vor, d.h. die Kurve stellt die Konzentration des Octacosans in der fluiden Phase dar, die im Gleichgewicht mit einem festen Bodenkörper steht. Die beiden weiteren $p(c)$ -Isothermen stellen jeweils die Löslichkeit des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase des Fluid-Fluid-Gleichgewichtes dar. Die zweite fluide koexistierende Phase, d.h. die an Octacosan reichere Phase wurde in den vorliegenden Untersuchungen nicht erfaßt. Die Löslichkeit in der mit der festen Phase im Gleichgewicht stehenden fluiden Phase liegt bei etwa 5 mg/cm^3 , nimmt geringfügig mit dem Druck zu, durchläuft ein leichtes Maximum und biegt bei höheren Drücken ab. Diese Isotherme stellt den Hochdruckteil des Flüssigkeitsastes des isothermen Schnittes bei T_1 in Abb. 1.6 dar.

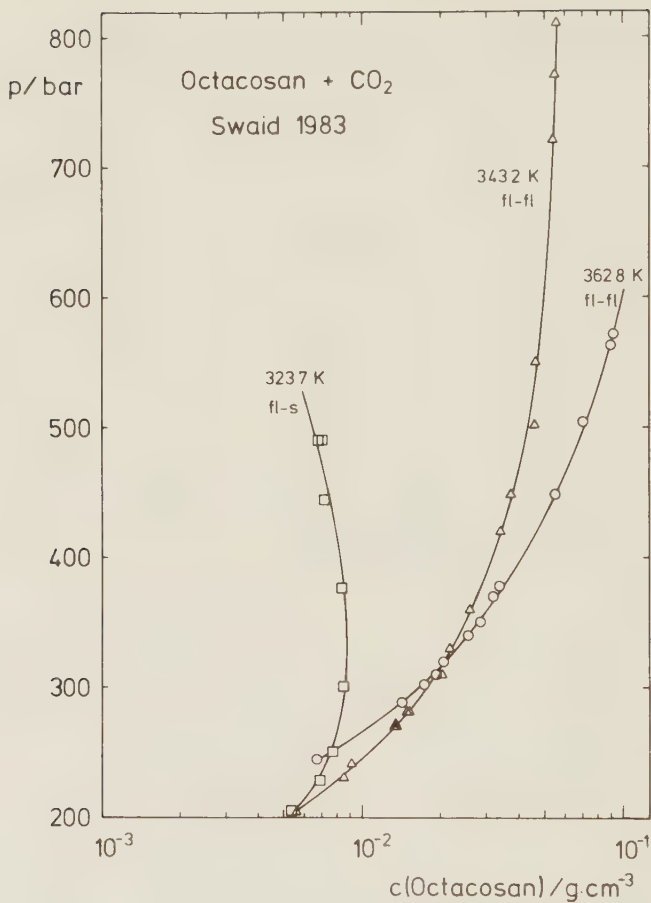


Abb. 3.12 Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Octacosans in der mit einer festen (bei 323.7 K) oder fluiden (bei höheren Temperaturen) Phase im Gleichgewicht stehenden fluiden Phase

Durch eine Temperaturerhöhung um etwa 20 K wird eine verhältnismäßig große Löslichkeitserhöhung erhalten. Bei 343 K wird nämlich eine maximale Löslichkeit von etwa 60 mg/cm^3 beobachtet, bei 362.5 K beträgt sie etwa 90 mg/cm^3 . Hier steigt die Löslichkeit zunächst sehr schnell mit dem Druck und zwar umso schneller je höher die Temperatur ist; dann verliert der Druck immer mehr an Einfluß auf die Löslichkeit. Gemeinsame Eigenschaft zwischen den Fluidästen der beiden Gleichgewichtstypen ist, daß in beiden Fällen Löslichkeitsmaxima in der an CO_2 reicheren fluiden Phase beobachtet werden. Schnittpunkte zwischen den $p(c)$ -Isothermen werden hier ebenfalls beobachtet, die jedoch wiederum bei der $g(c)$ -Auftragung verschwinden, wie es Abb. 3.13 zeigt. Alle Isothermen enden bei niedrigen Lösungsmitteldichten wie üblich in die den jeweiligen Dampfdrücken des reinen Octacosans entsprechenden Konzentrationen. Der Verlauf der $g(c)$ -Isothermen weist mit zunehmender Temperatur immer stärker Merkmale des $g(c)$ -Verlaufs des Gasastes eines Flüssig-Gas-Gleichgewichtes auf, d.h. die $g(c)$ -Isotherme besitzt mit zunehmender Temperatur in einem immer größer werdenden Dichtebereich eine negative Krümmung.

Um nun den Einfluß des komprimierten CO_2 auf die Dampfdichteerhöhung genauer zu betrachten, sind Dampfdruckdaten erforderlich. Sehr gewagte Schätzwerte der Dampfdrücke für den vorliegenden experimentellen

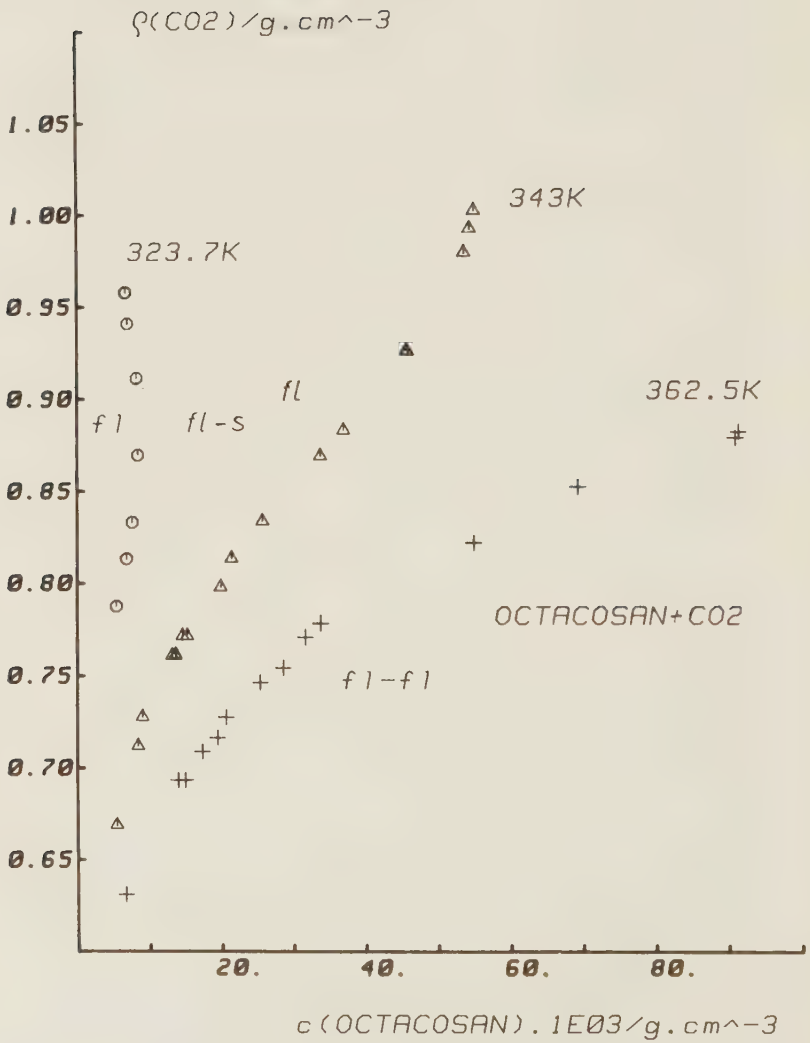


Abb. 3.13 Einfluß der Dichte des komprimierten CO_2 auf die Löslichkeit des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase bei drei verschiedenen Temperaturen

Temperaturbereich liefert die in den API-Tabellen (109) angegebene Antoine-Gleichung für Octacosan, ihre unterste Gültigkeitsgrenze liegt bei etwa 450 K:

$$\log p^*/\text{mm Hg} = A - B / (C + (T/K) - 273.15)$$

$$A = 7.3334$$

$$B = 2400.9$$

$$C = 107.9$$

Die Dampfdrücke des Octacosans wurden bei 343 und 362.5 K nach dieser Gleichung berechnet, und unter der Annahme, daß die Dampfphase sich ideal verhält, wurden die entsprechenden Konzentrationen c^{*g} ermittelt. Zur Berechnung brauchbarer Schätzwerte für den Dampfdruck des festen Octacosans bei 323.7 K wurde die Clausius-Clapeyron-Gleichung herangezogen. Die in die Steigung der Sublimationsdruckkurve eingehende molare Sublimationsenthalpie wurde aus der Summe der molaren Schmelzenthalpie bei 334.35 K (99) und der nach der Antoine-Gleichung berechneten molaren Verdampfungsenthalpie bei 450 K ermittelt. Die Schmelztemperatur von 334,35 K (99) sowie der nach der Antoine-Gleichung berechnete entsprechende Dampfdruck wurden am Tripelpunkt ebenfalls herangezogen. D.h. es wurde dabei durchweg angenommen, daß die molare Schmelzenthalpie im Temperaturbereich 334 - 450 K konstant ist. Dies ist gewiß eine sehr gewagte Annahme, an der Größenordnung der Dampfdrucksteigerung bei 323.7 K dürfte sich jedoch kaum etwas ändern.

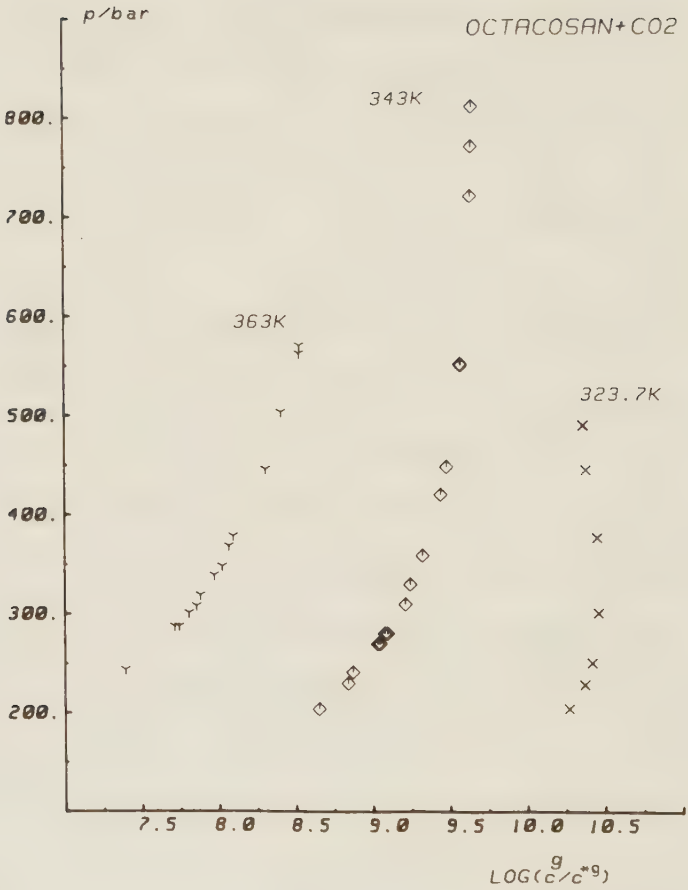


Abb. 3.14 Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Octacosans durch das komprimierte CO₂ bei drei verschiedenen Temperaturen (halblogarithmische Auftragung)

Abb. 3.14 zeigt eine Auftragung des Druckes p gegen $\log (c^g/c^{*g})$ bei den drei Temperaturen; c^g ist hier die Konzentration des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase, c^{*g} ist die Dampfdichte des Octacosans bei normalen Drücken. Beachtlich sind hier die sehr hohen Enhancementfaktoren, die ebenfalls mit abnehmender Temperatur zunehmen.

Eine besonders bemerkenswerte Erscheinung in diesem System ist die sogenannte Barotropie. Die barotrope Erscheinung besteht darin, daß die an der schwerflüchtigen Komponente reichere Phase leichter wird als die andere, an der leichter siedenden Komponente reichere Phase. Demzufolge tauschen die koexistierenden Phasen beim Auftreten dieser Erscheinung ihre Plätze; die an Octacosan reichere Phase steigt nach oben und diejenige, die an CO_2 reicher ist, sinkt nach unten. Diese für die Fluidextraktion außerordentlich wichtige Erscheinung tritt dann auf, wenn die spezifischen Volumina v der koexistierenden Phasen gleich werden; demzufolge wird die Phasentrennung sehr schwierig wie im kritischen Bereich. Betrachtet man zunächst eine $v(x)$ -Isotherme eines Flüssig-Gas-Gleichgewichtes, so besitzen die Konnoden eine negative Steigung, weil das spezifische Volumen der Gasphase größer als das der flüssigen Phase ist. Durch Druckerhöhung nimmt das spezifische Volumen der Gasphase relativ schnell ab, langsamer jedoch nimmt das spezifische Volumen der flüssigen Phase zu, bis am kritischen Punkt die spezifischen Volumina der koexistie-

renden Phasen identisch werden, aber auch das chemische Potential und alle weiteren Eigenschaften, d.h. am kritischen Punkt verläuft die Konnode der $v(x)$ -Isothermen horizontal. Die Phasenumkehr findet aber dann statt, wenn die Steigung der $v(x)$ -Konnode das Vorzeichen wechselt; dazu kommt es bei lg-Gleichgewichten sehr selten, weil das System durch weitere Druckerhöhung homogen wird. Wird jedoch das Flüssig-Gas-Gleichgewicht bei hohen Drücken von einem Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebiet überlagert, wie es beim Gas-Gas-Gleichgewicht der Fall ist, dann besteht durchaus eine Möglichkeit für Phasenumkehr. Hier besitzen $v(x)$ -Konnoden bei niedrigen Drücken wie bei lg-Gleichgewichten eine negative Steigung, die sich durch Druckerhöhung dem Wert null nähert. Im Gegensatz zum lg-Gleichgewicht wird das System hier durch eine weitere Druckerhöhung nicht homogen, sondern durchläuft ein Löslichkeitsmaximum oder -minimum (je nachdem welchen Kurvenast des Gas-Gas-Gleichgewichtes man betrachtet). Deshalb muß man immer, wenn Löslichkeitsmaxima oder -minima auftreten, mit Phasenumkehr rechnen. D.h. bei Systemen, die Gas-Gas-Gleichgewichte 2. Art aufweisen, ist das Auftreten barotroper Erscheinungen wahrscheinlich (100).

Beim System Octacosan + CO_2 wurde folgendes beobachtet. Bei der Temperatur 343.3 K begann die Phasentrennung bei etwa 330 bar schwierig zu werden. Durch zusätzliche Druckerhöhung bekam die Phasengrenz-

fläche vor dem unteren Fenster konvexe Form, was auf eine Umnutzung der Autoklavenwand schließen läßt, d.h. die obere Phase benetzt von nun an die Autoklavenwand besser als die untere.

Bei etwa 370 bar stieg die untere, an Octacosan reichere Phase unter geringfügigem Rühren nach oben. Die Phasenumkehr fand bei 362.8 K im Druckbereich 450-470 bar statt.

Betrachtet man die an Octacosan reichere Phase als reines Octacosan, so besitzt diese Phase bei 334.15 K eine Dichte von $0,77 \text{ g/cm}^3$ (101). Betrachtet man weiterhin die Druckbereiche, in denen die Phasenumkehr stattfindet, so erreicht die Lösungsmitteldichte dort auch diese Größenordnung. Außerdem ist erwähnenswert, daß die Phasentrennung ebenfalls bei 323,7 K schwierig war (fl-s-Gleichgewicht).

Barotrope Erscheinungen wurden ebenfalls in den Systemen CF_4 + Alkan beobachtet (102). Abschließend sei noch erwähnt, daß das Auftreten solcher Erscheinungen auch bei Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln die Anwendung mancher Extraktionsmittel in Frage stellt (103).

3.5 Fehlerdiskussion

Bei der Behandlung der Funktionsweise der einzelnen Teile der Apparatur und der einzelnen Schritte des Meßverfahrens wurde stets auf den damit behafteten maximalen Fehler hingewiesen (s. Abschn. 2). Es wird in diesem Abschnitt versucht, eine qualitative zusammenfassende Diskussion der wichtigsten Faktoren, die mehr oder weniger zur Streuung der beobachteten Löslichkeitsdaten beitragen, zu geben.

Die Meßfehler kann man primär in zwei Kategorien unterteilen:

- a) Meßfehler bei der photometrischen Bestimmung der Konzentration
- b) Meßfehler bei der Einstellung der Gleichgewichtsparameter

zu a) Entsprechend dem oben erläuterten Meßverfahren (s. Abschn. 2.10) wird die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes im allgemeinen nicht vorausgesetzt; denn Eichmessungen erfassen eine mögliche Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten B^{λ} von der Konzentration. D.h. es muß sichergestellt werden, daß im betreffenden Konzentrationsbereich der richtige Absorptionskoeffizient eingesetzt wird. Um den Fehler bei der photometrischen Analyse möglichst klein zu halten, wurden die Absorptionsdaten im Absorbanzbereich 0,2 bis 1,2 aufgenommen. Die höchste Genauigkeit wird im Bereich 0,3 - 0,7 erwartet.

Streulichte effekte, die mehrfache Reflexion eines Teils des einfallenden Lichtstrahles in der Zelle, eventuelle Inhomogenitäten an den Innenflächen der Zellenfenster sowie Einwirkung von elektromagnetischen Streufeldern auf die Elektronik beeinflussen ebenfalls die Meßgenauigkeit. Die Form der Grundlinie besonders im Kombinationsschwingungsbereich bringt trotz der vorgenommenen Korrekturen zusätzliche Fehler mit sich. Aber auch das relativ stärkere Rauschen in diesem Spektralbereich, das infolge der relativ mäßigen Lichtintensität zustande kommt, trägt auch zum Gesamtfehler bei. Die Fehler durch Druck- und Temperatureinfluß auf die optische Schichtdicke wird weitgehend durch die Arbeit im Oberschwingungsbereich reduziert. Durch die Aufnahme- und Auswertungsmethode der Absorptionsspektren (s. Abschn. 2.8) dürfte der durch die Streuung der photometrischen Meßdaten resultierende Anteil am Konzentrationsfehler kleiner als $\pm 1\%$ sein.

zu b) Wie bereits oben erwähnt, wurde der Druck mit einer Genauigkeit auf besser als $\pm 0,5$ bar gemessen (s. Abschn. 2.4). Aufgrund der Hysterese des Trennsystems dürfte jedoch der Druck im Autoklaven stets um etwa 1 bar höher liegen als die Druckangaben in den Tabellen (s. Abschn. 2.3.5). Die Temperatur wurde zwar mit einer Genauigkeit besser als $\pm 0,1$ K gemessen, axiale Temperaturgradienten in der Meßzelle von etwa 0,2 K führen jedoch zu einem zur entsprechenden

Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen und zum anderen wegen der dadurch verursachten Schlieren des Meßmediums zu einem höheren Rauschen des Meßsignals. Die Beeinflussung der Gleichgewichtseinstellung durch Restverunreinigungen in den Meßsubstanzen dürfte durch das nachträgliche Trocknen des CO_2 minimal sein.

Ein größerer Beitrag zum Gesamtfehler dürfte sich bei der Bestimmung der Absorptionskoeffizienten ergeben. Dazu trägt zunächst der Einwägefehler der Meßkomponenten bei, aber auch der Fehler bei der Bestimmung des Zellenvolumens, das nicht zuletzt von der Genauigkeit der herangezogenen Zustandsgleichung des CO_2 abhängt (62). Der Einfluß des Druckes und der Temperatur auf das Zellenvolumen ist wie bereits erwähnt (s. Abschn. 2.5) vernachlässigbar klein. Die Fehlerquellen bei der Einstellung der Gleichgewichtsparameter dürften alle mehr oder weniger zur Streuung der Meßergebnisse führen bis auf die Hysterese des Trennsystems; sie bewirkt eine systematische Nullpunktverschiebung des Druckes in einer Richtung. Viele der oben genannten möglichen Fehlerquellen werden mehr oder weniger reduziert oder sogar aufgehoben, wenn sie in gleichem Maße bei der Eichmessung zur Bestimmung von B^λ und bei der Messung im Zweiphasenbereich vorkommen.

Alle Fehler, die ausschließlich bei der Bestimmung von B^λ vorkommen, schlagen sich in den Löslichkeitsdaten nieder, das sind hauptsächlich die Fehler bei der Bestimmung des Zellenvolumens sowie der Substanzmenge in der homogenen Phase. Hier führen der

Einwägefehler und vor allem der Einfluß der Totvolumina (das sind die Volumina, die vom Rührprozeß unzureichend erfaßt werden) zur Streuung der B^{λ} -Werte, besonders bei Mischungen niedriger Konzentrationen, d.h. wiederum bei Eichmessungen im Kombinationsschwingungsbereich. Der maximale Fehler der beobachteten B^{λ} -Werte im 1.O.T.-Bereich der CH-Streckschwingung beträgt $\pm 3 \%$, im Kombinationsschwingungsbereich $\pm 4 \%$. Dagegen weisen die integrierten Absorbanzen im heterogenen Bereich wesentlich bessere Reproduzierbarkeit auf. Damit wird angenommen, daß die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Konzentrationsdaten mit einem maximalen Fehler von $\pm 4 \%$ behaftet sind.

4. Korrelation und Diskussion der Löslichkeitsdaten

Es ist nach wie vor das hochgesteckte Ziel zahlreicher Arbeiten, das Löslichkeitsverhalten in komprimierten Gasen ausgehend von den molekularen Eigenschaften der Mischungskomponenten quantitativ zu beschreiben. Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, daß kugelsymmetrische Potentiale nur in wenigen Fällen in der Lage sind, die Zweikörperwechselwirkung annähernd richtig zu beschreiben; es kommt hinzu, daß unsere Kenntnisse über die bei hohen Dichten wichtigen Mehrkörperwechselwirkungen begrenzt sind (110-112). Bei Mischungen bereitet die Charakterisierung der Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zusätzliche Probleme. Im Hinblick auf den hohen Aufwand, mit dem die experimentelle Bestimmung des Löslichkeitsverhaltens in komprimierten Gasen verbunden ist, besteht ein überaus starkes Interesse an der Ermittlung solcher Daten aus möglichst wenig experimentellem Material. Die Thermodynamik liefert zwar die Zusammenhänge, die das Löslichkeitsverhalten in den fluiden Medien beschreiben (91,113), jedoch nicht die erforderlichen Ansätze zur Beschreibung des realen Verhaltens hoch komprimierter fluiden Medien. Das erklärt das ständige Interesse an Zustandsgleichungen, die das pVT-Verhalten reiner fluiden Systeme sowie fluiden Mehrkomponentensysteme möglichst gut beschreiben können. Eine statistisch-thermodynamische Behandlung dieses Problems liefert eine Zustandsgleichung, in der die Nichtidealität

mit einem zweiten und höheren Virialkoeffizienten berücksichtigt wird (110,114,115). Die Nutzung dieser theoretisch fundierten Virialgleichungen ist durch die Schwierigkeiten, mit denen die Ermittlung der Virialausdrücke verbunden ist, begrenzt. Vollempirische, in der Regel hochpräzise Zustandsgleichungen, stellvertretend sei davon genannt die Benedict-Webb-Rubin-Gleichung (132) sowie die in den IUPAC-Tabellenwerken (62,133), sind für fluide Mischsysteme nicht ohne großen Rechenaufwand geeignet. Besondere Bedeutung kommt den halbempirischen Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ bei der Beschreibung des pVT-Verhaltens fluider Stoffe und Mischungen zu. Sehr häufig konnten mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (116) bei der Berechnung von binären Phasengleichgewichten quantitativ zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, besonders für einfache unpolare Systeme (117-123). Deiters (124) entwickelte eine semiempirische Zustandsgleichung vom van der Waals-Typ mit drei anpaßbaren Parametern. Für die Wechselwirkungsenergie wurden Korrekturen wegen lokaler Konzentrationsverschiebungen und unterschiedlicher Molekülgrößen vorgenommen. Zusätzlich wurden Korrekturen wegen dichteabhängiger innerer Freiheitsgrade sowie der bei hohen Dichten besonders wichtigen Dreikörperwechselwirkungen aufgenommen. Mit zufriedenstellendem Erfolg wurde die Deiters-Gleichung zur Beschreibung des Phasenverhaltens binärer und quasi-binärer Systeme mit extrem unterschiedlicher Molekül-

größe der Mischungspartner angewendet (48,125). In der vorliegenden Berechnung des Phasenverhaltens der untersuchten Systeme wurde ausschließlich die ursprüngliche Form der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung herangezogen:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} \quad (4-1)$$

Der Gleichungsparameter a ist ein Maß für die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen und b ein Maß für das Volumen der Moleküle (Kovolumen). Sie sind druckunabhängig und in einem relativ kleinen Temperaturbereich temperaturunabhängig; für die Temperaturabhängigkeit des Parameters a siehe (126). Im folgenden wird kurz auf die Berechnung der $p(c)$ -Isothermen eingegangen. Für eine eingehendere Behandlung der Berechnung der verschiedenen Arten von Fluidgleichgewichten sei auf die Literatur verwiesen (122,123, 127,119).

4.1 Berechnungen an Flüssig-Gas-Gleichgewichten

In den folgenden Betrachtungen wird die Gültigkeit der RK-Gleichung für die flüssige wie gasförmige Phase vorausgesetzt. Stehen zwei Phasen (mit ' und '' bezeichnet) miteinander im Gleichgewicht, so müssen die folgenden Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein (113,91):

$$\text{Thermisches Gleichgewicht } T' = T'' \quad (4-2)$$

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht } p' = p'' \quad (4-3)$$

$$\text{Stoffliches Gleichgewicht } \mu_i' = \mu_i'' \quad (4-4)$$

(für jede Komponente i)

Da die Redlich-Kwong-Gleichung die Abhängigkeit $p(V_m, T)$ wiedergibt, ist es zweckmäßiger eine Zustandsfunktion für die Ermittlung des chemischen Potentials heranzuziehen, deren Eigenvariablen ebenfalls das Volumen V und die Temperatur T sind. Dies bedeutet, es muß zweckmäßigerweise ein Ausdruck für die Helmholtz-Energie $A(T, V)$ für hochkomprimierte Fluide ermittelt werden. Nach einem Ansatz von van Konynenburg (127) gilt:

$$A(T, V) = n_1 A_1^+(T, V_m^+) + n_2 A_2^+(T, V_m^+) + R T (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) - \int_{V^+}^V p \, dV \quad (4-5)$$

Die ersten beiden Terme dieser Beziehung, $\sum_{i=1}^2 n_i A_i^+(T, V_m^+)$ stellen die Beiträge der als ideale Gase betrachteten Mischungspartner bei sehr niedrigen Drücken dar, der dritte Term, $- T \Delta S_{\text{mix}}$, die Änderung der Helmholtz-Energie durch ein isothermes Mischen der beiden idealen Gase und schließlich der letzte Term die isotherme Kompressionsarbeit. Das Einsetzen der intensiven Form der RK-Gleichung (4-1) in (4-5) liefert nach der Integration:

$$A(T, V) = n_1 A_1^+(T, V_m^+) + n_2 A_2^+(T, V_m^+) + R T (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) - n R T \ln \frac{V - \hat{b}}{V^+} - \frac{\hat{a}}{\hat{b} T^{1/2}} \ln \left(1 + \frac{\hat{b}}{V} \right) \quad (4.6)$$

wobei $\hat{a} = a \cdot n^2$ und $\hat{b} = b \cdot n$ ist; weiterhin wurde berücksichtigt, daß $V^+ \gg b$ ist. Das chemische Potential der Komponente i läßt sich dann durch Ableitung der Beziehung (4-6) nach der Stoffmenge n_i derselben Komponente i ermitteln:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \quad (4-7)$$

Im Ausdruck des chemischen Potentials muß noch die Abhängigkeit der RK-Parameter a und b von der Zusammensetzung bekannt sein; dazu wird die quadratische Mischungsregel herangezogen (115, 119):

$$a = a_{11} x_1^2 + 2 a_{12} x_1 x_2 + a_{22} x_2^2 \quad (4-8)$$

$$b = b_{11} x_1^2 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2 \quad (4-9)$$

a_{ii} und b_{ii} stellen Eigenschaften der reinen Komponenten dar, a_{12} stellt ein Maß für die wechselseitige Anziehung ungleicher Moleküle und b_{12} ein gemittelttes Kovolumen dar. Der Wechselwirkungsparameter der binären Mischung a_{12} kann nach der Theorie der London-van der Waals Kräfte (128, 112) für unpolare Moleküle mit einem 6-12-Lennard-Jones-Potential gleich dem geometrischen Mittel von a_{11} und a_{22} gesetzt werden; leistungsfähiger ist jedoch der Ansatz (122, 129-130):

$$a_{12} = (1 - \mathfrak{J}) (a_{11} \cdot a_{22})^{1/2} \quad (4-10)$$

Hier charakterisiert die Konstante $\mathfrak{J}$ die Abweichung vom geometrischen Mittelwert. Entsprechendes gilt für b_{12} ; hier wird jedoch der arithmetische Mittelwert

herangezogen:

$$b_{12} = (1 - \zeta) (b_{11} + b_{22}) \cdot 1/2 \quad (4-11)$$

Die anpaßbaren Konstanten sind nunmehr $\mathcal{J}$ und ζ .

Die Berechnung der Reinstoffparameter a_{11} , a_{22} , b_{11} und b_{22} :

Die Parameter der Überkritischen Komponente 1 (CO_2) wurden aus den kritischen Daten dieser Komponente nach den folgenden Beziehungen ermittelt (116)

$$a_{11} = 0,4278 \quad R^2 \cdot \frac{T_{c1}^{2,5}}{P_{c1}} \quad (4-12)$$

$$b_{11} = 0,0867 \quad R \cdot \frac{T_{c1}}{P_{c1}} \quad (4-13)$$

Die Parameter der schwerflüchtigen Komponente 2 wurden aus zwei Datentripeln (Temperatur, Sättigungsdampfdruck und Molvolumen der Flüssigkeit) ermittelt; d.h. die RK-Gleichung (4-1) wurde auf die flüssige Phase der reinen Komponente 2 angewendet. Aus zwei Datentripeln erhält man damit zwei nichtlineare Gleichungen, deren Lösung iterativ nach dem zweidimensionalen Newton-Verfahren (59, 131) erfolgt, und damit die Parameter a_{22} und b_{22} .

Die Berechnung der binären Parameter a_{12} und b_{12} :

Wie bereits oben erwähnt werden die Konstanten $\mathcal{J}$ und ζ an einem Datentripel (p, x_2^1, x_2^g) angepaßt.

D.h. liegt die Zusammensetzung der flüssigen und der gasförmigen Phase bei einem bestimmten Druck p als

Molenbruch vor, so kann man die beiden Konstanten β und γ durch nichtlineare Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (nach Gauß-Newton oder Gradientenverfahren) ermitteln. Für ein binäres System liefert die stoffliche Gleichgewichtsbedingung (4-4) zwei Gleichungen mit den beiden Konstanten. Nun besteht jedoch das Problem darin, daß in der vorliegenden Arbeit nicht der Molenbruch sondern die Konzentration der schwerflüchtigen Komponente in den beiden koexistierenden Phasen (c_2^g und c_2^l) gemessen wird. Bevor das chemische Potential einer Komponente in einer der beiden koexistierenden Phasen ermittelt werden kann, muß der Molenbruch x_2^α in der betreffenden Phase α iterativ gesucht werden. Dafür muß die folgende Gleichung erfüllt werden

$$\frac{x_2^\alpha}{V_m^\alpha} - c_2^\alpha = 0 \quad (4-14)$$

Ist das nicht der Fall, so wird x_2^α nach der folgenden

$$\text{Formel} \quad x_2^\alpha = c_2^\alpha V_m^\alpha \quad (4-15)$$

neu berechnet und ein weiterer Iterationsschritt gestartet. D.h. V_m^α wird mit den aktuellen Werten von

a und b neu ermittelt. Liegt nun ein x_1^α -Wert vor, so wird das entsprechende chemische Potential berechnet. Es wird dann überprüft, ob die Bedingung (4-4) für

beide Komponenten erfüllt wird.

Berechnung der p(c)-Isotherme:

Die Gleichgewichtsbedingung (4-4) liefert für ein binäres System zwei Gleichungen, die die Zusammensetzung

der beiden Phasen x_i' und x_i'' für einen vorgegebenen Druck p festlegen. Das Gleichungssystem wird iterativ nach dem zweidimensionalen Regula-Falsi-Verfahren gelöst (59). Da nun die Molvolumina der koexistierenden Phasen ebenfalls erhalten werden, ist es möglich, nicht nur $p(x)$ - sondern auch $p(c)$ -Isothermen zu ermitteln. Das Flüssig-Gas-Gleichgewicht des Systems Decan + CO_2 wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren berechnet. Die dazu erforderlichen kritischen Daten des Kohlendioxids wurden dem IUPAC-Tabellenwerk (62) entnommen.

$$p_c = 73,825 \text{ bar}$$

$$T_c = 304,21 \text{ K}$$

$$\rho_c = 10,59 \text{ mol l}^{-1}$$

Die herangezogene Antoine-Gleichung zur Ermittlung der Dampfdruckdaten des Decans wurde bereits in Abschn. 3.2 angegeben; die dazugehörigen Molvolumina der flüssigen Phase wurden ebenfalls dem API-Tabellenwerk (109) entnommen. Es hat sich gezeigt, daß die Reinstoffparameter des Decans, a_{22} und b_{22} , in dem experimentellen Temperaturbereich (342 - 402 K) nahezu temperaturunabhängig sind, wie aus der Tab. 4.1 hervorgeht. ⁺

Wegen Unsicherheiten der Dampfdruckdaten schwerflüchtiger Substanzen besonders bei niedrigen Temperaturen, wurde bevorzugt der höhere Temperaturbereich herangezogen. Da nun die Reinstoffdaten sowohl für Kohlendioxid als auch für Decan temperaturunabhängig sind,

⁺ In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Dimensionen für a und b weggelassen.

T/K	p^*/bar	$V_m^* \text{ l./l.mol}^{-1}$	a_{22}	b_{22}
383.15	0.14065	0.21568		
403.15	0.30169	0.22128	1140.7	0.170
433.15	0.74165	0.23076	1161.2	0.171

Tab. 4.1 Dampfdruckdaten und Molvolumina des flüssigen Decans sowie die aus zwei Datentripeln (p^*, T, V_m^{*l}) berechneten Reinstoffparameter

hängt die Form der berechneten $p(c)$ -Isotherme ausschließlich von den binären Parametern a_{12} und b_{12} bzw. davon ab, an welche experimentellen Punkte sie angepaßt werden. Wird ein experimentelles Datentripel (p, c_2^g, c_2^l) bei niedrigen Drücken herangezogen, so liegt der kritische Punkt der berechneten $p(c)$ -Isotherme deutlich höher als der experimentelle, wie es leicht aus der Abb. 4.1 zu entnehmen ist. Wird dagegen ein experimentelles Datentripel in dem kritischen Bereich herangezogen, so ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Daten recht zufriedenstellend. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.2 - 4.5 als $p(c)$ -Diagramme dargestellt. Die mäßige Wiedergabe des Flüssigkeitsastes könnte daran liegen, daß die RK-Gleichung für Gas entwickelt wurde (116, 119). Betrachtet man die für die verschiedenen Isothermen erhaltenen binären Parameter a_{12} und b_{12} , so stellt man eine geringfügige Abnahme der a_{12} -Werte und Zunahme der b_{12} -Werte mit zunehmender Temperatur fest.

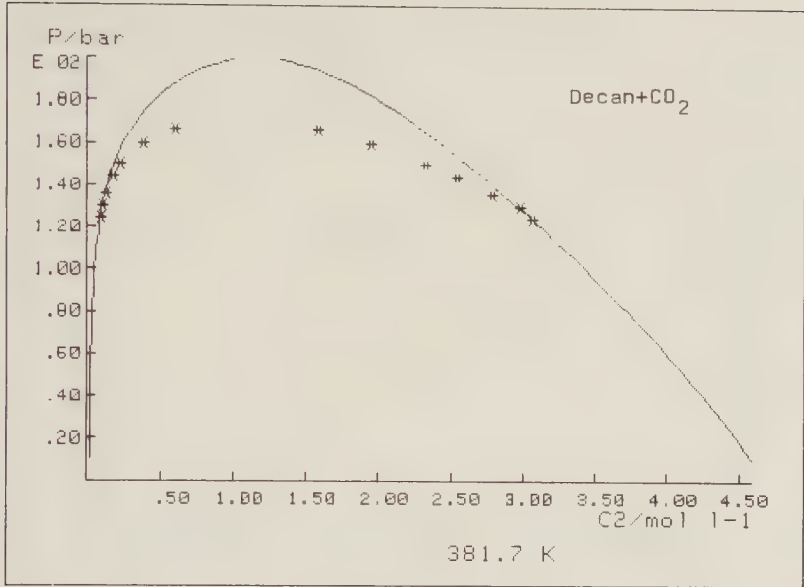


Abb. 4.1 p(c)-Diagramm des Systems Decan+CO₂ bei 382 K

* gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 221.0 \quad , \quad b_{12} = 0.073$$

binäre Daten:

$$p = 124 \text{ bar} \quad , \quad c^g(\text{Decan}) = 0.087 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c^l(\text{Decan}) = 3.601 \text{ mol.l}^{-1}$$

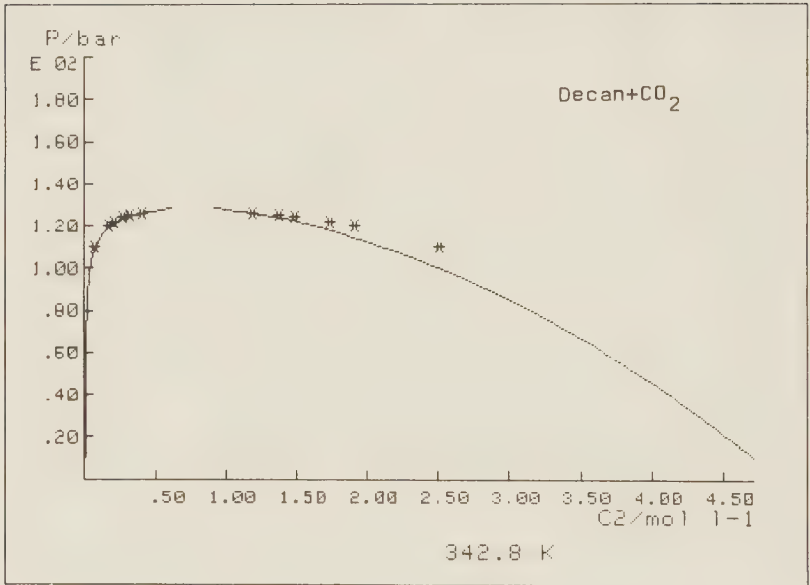


Abb. 4.2 p(c)-Diagramm des Systems Decan+CO₂ bei 343 K

* gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 237.0 \quad , \quad b_{12} = 0.077$$

binäre Daten:

$$p=126 \text{ bar} \quad , \quad c^g(\text{Decan}) = 0.408 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c^l(\text{Decan}) = 1.193 \text{ mol.l}^{-1}$$

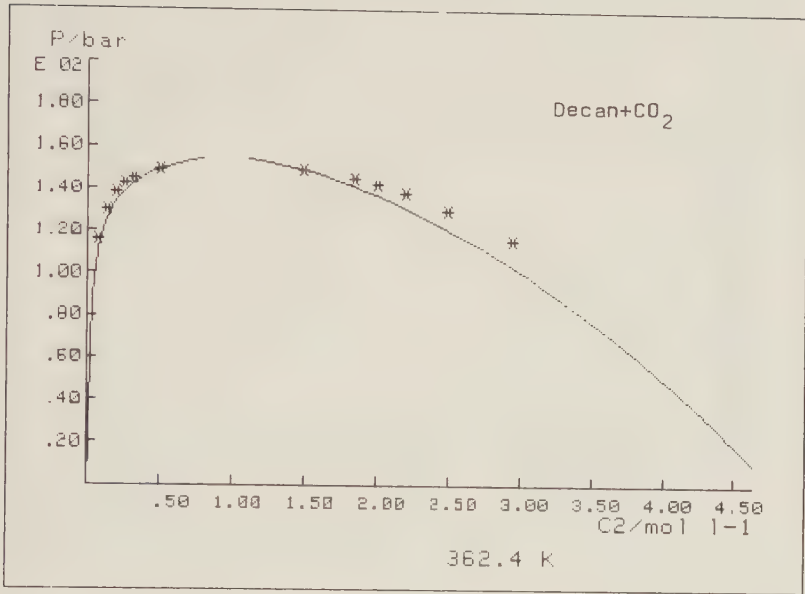


Abb. 4.3 p(c)-Diagramm des Systems Decan+CO₂ bei 362.5 K

* gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 231.2, \quad b_{12} = 0.079$$

binäre Daten:

$$p = 149 \text{ bar}, \quad c^0(\text{Decan}) = 0.494 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c^1(\text{Decan}) = 1.488 \text{ mol.l}^{-1}$$

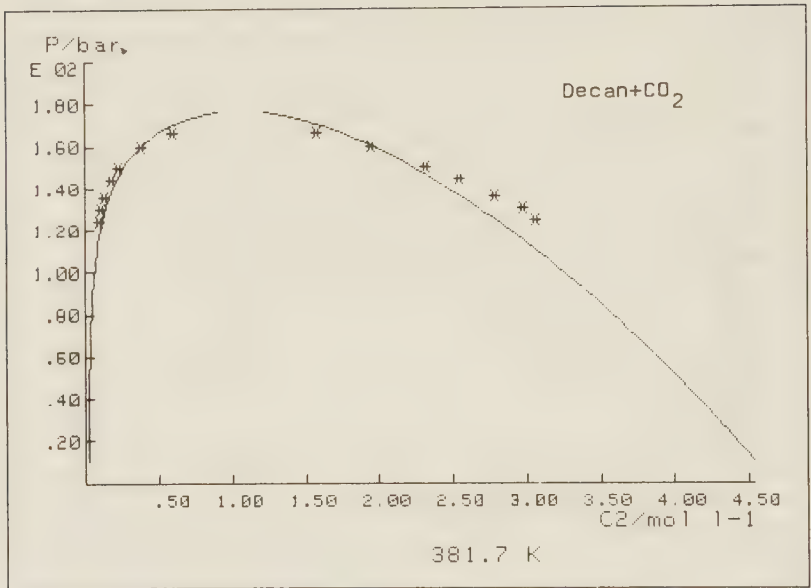


Abb. 4.4 p(c)-Diagramm des Systems Decan+CO₂ bei 382 K

* gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 229.7 \quad , \quad b_{12} = 0.080$$

binäre Daten:

$$p=160 \text{ bar} \quad , \quad c^g(\text{Decan}) = 0.379 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c^l(\text{Decan}) = 1.578 \text{ mol.l}^{-1}$$

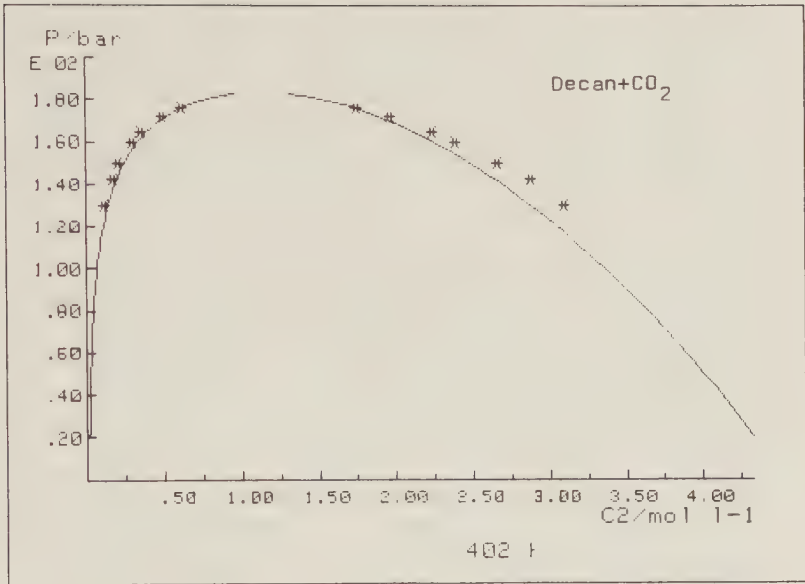


Abb. 4.5 p(c)-Diagramm des Systems Decan+CO₂ bei 402 K

x gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 226.8 \quad , \quad b_{12} = 0.084$$

binäre Daten:

$$p = 176 \text{ bar} \quad , \quad c^0(\text{Decan}) = 0.611 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c^1(\text{Decan}) = 1.744 \text{ mol.l}^{-1}$$

Ähnliche Trends, jedoch wesentlich ausgeprägter, wurden bei der Berechnung der binären Alkansysteme mit überkritischen Gasen wie CO_2 , CF_4 oder C_2H_6 mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl im Alkan (102) gefunden. Dies bedeutet, daß die Abnahme des binären Wechselwirkungsparameters a_{12} und Zunahme des Kovolumenparameters b_{12} eine Vergrößerung des Zweiphasengebietes zur Folge haben. Im vorliegenden experimentellen Temperaturbereich nimmt der kritische Druck der binären Mischung mit zunehmender Temperatur zu; dies bedeutet eine Ausdehnung des heterogenen Gebiets zu höheren Drücken hin. Mit diesen Fakten steht die geringfügige Temperaturabhängigkeit der binären Parameter in Einklang. Weiterhin muß erwähnt werden, daß das Konformationsgleichgewicht der kettenförmigen Moleküle wie bei den Alkanen mit zunehmender Temperatur zu Gunsten von cis-Konformationen verschoben wird (134). Dies dürfte darauf hinweisen, daß die Decanmoleküle mit zunehmender Temperatur kugelig werden und damit den Kohlendioxidmolekülen weniger Berührungsfläche bieten. Das führt zunächst zur Abnahme der Wechselwirkungsparameter a_{12} und zur gleichzeitigen Zunahme des Kovolumenparameters b_{12} .

4.2 Berechnungen an Fluid-Fest-Gleichgewichten

Im folgenden wird der Fall betrachtet, daß eine binäre fluide Mischung im Gleichgewicht mit einem reinen Bodenkörper der Komponente 2 steht. Die stoffliche Gleichgewichtsbedingung für die Komponente 2 lautet:

$$\mu_2^{fl} = \mu_2^s \quad \text{bzw.} \quad \mu_2^{fl} = G_m^s \quad (4-16)$$

Das chemische Potential der schwerflüchtigen Komponente 2 in der fluiden Phase erhält man durch Einsetzen der Beziehung (4-6) in (4-7). Die molare Gibbs-Energie der reinen festen Phase ergibt sich aus der Summe der molaren Gibbs-Energie am Sublimationsdruck p^* und der Änderung beim Aufdrücken bis zum Druck p . Bedenkt man, daß die Gibbs-Energie von Festkörper und Gas am Sublimationspunkt gleich sein muß, ergibt sich somit

$$G_m^s = A_m^+ (V_m^+, T) + p^+ V_m^+ + \int_{p^+}^{p^*} V_m^{*g} dp + \int_{p^*}^p V_m^{*s}(p) dp$$

wobei V_m^{*s} das Molvolumen des Festkörpers und V_m^{*g} das Molvolumen des reinen Dampfes ist. Für die Integration ist noch die Zustandsgleichung des Festkörpers erforderlich.

$$\text{Mit } V_m^{*s}(p) = V_m^{*s}(p^*) [1 - K(p - p^*)]$$

wobei $V_m^{*s}(p^*)$ das Molvolumen des Festkörpers am Sublimationsdruck und K die Festkörperkompressibilität ist (142), erhält man unter der Annahme, daß die Dampfphase ideales Verhalten aufweist und $K = \text{const}$ ist

$$G_m^s = A_m^+ (V_m^+, T) + R T \ln V_m^+ + R T (1 - \ln V_m^{*g}) \\ + \frac{V_m^{*s}(p^*) + V_m^{*s}(p)}{2} \cdot (p - p^*) \quad (4-17)$$

Das Einsetzen der Beziehung (4-17) sowie des Ausdruckes für μ_2^{fl} in (4-16) liefert die Objektsfunktion bei der Berechnung des Fluid-Fest-Gleichgewichtes.

Bestimmung der Parameter a_{11} , b_{11} , a_{12} und b_{12} :
Die Reinstoffparameter des Kohlendioxids wurden ebenfalls wie bei der Berechnung an Fluid-Fluid-Gleichgewichten aus den kritischen Daten ermittelt. Da der in der vorliegenden Arbeit maximal erreichte Molenbruch des Adamantans in der fluiden Phase unter 0,02 lag, dürfte die Wechselwirkung zwischen den Adamantanmolekülen in der fluiden Phase eine untergeordnete Rolle spielen. Demzufolge wurde zunächst der Beitrag von a_{22} und b_{22} zu den Mischungsparametern a und b nach den Mischungsregeln (4-8) und (4-9) vernachlässigt, d.h. a_{22} und b_{22} wurden gleich null gesetzt. Die Berechnungen bestätigen diese Annahme.

Die binären Parameter a_{12} und b_{12} wurden direkt, d.h. ohne Heranziehen der Kombinationsregeln (4-10) und (4-11), an die experimentellen Daten angepaßt. Für die zwei Parameter sind mindestens zwei (p, c^g) -Meßpunkte erforderlich; damit liefert die Gleichgewichtsbedingung (4-16) zwei Objektsfunktionen. Das nichtlineare Gleichungssystem wird iterativ nach dem zweidimensionalen Regula-Falsi-Verfahren gelöst und damit a_{12} sowie b_{12} bestimmt. Da nun a_{11} , b_{11}

a_{12} und b_{12} bekannt sind, kann man mit Hilfe der vereinfachten Kombinationsregeln

$$a_{12} = (a_{11} a_{22})^{1/2} \quad (4-18)$$

sowie
$$b_{12} = 1/2 (b_{11} + b_{22}) \quad (4-19)$$

die Reinstoffparameter des Adamantans zurückrechnen.

Die Berechnung der $p(x^g)$ - bzw. $p(c^g)$ -Schnitte:

Diese Berechnung erfolgt im Prinzip wie beim Fluid-Fluid-Gleichgewicht mit dem Unterschied, daß beim Fluid-Fest-Gleichgewicht nur eine Unbekannte, nämlich x^g zu ermitteln ist. Wiederum wird die Gleichgewichtsbedingung (4-16) herangezogen. Für jeden beliebigen Druck wird der Molenbruch des Adamantans in der fluiden Phase iterativ nach dem Newton-Verfahren ermittelt. Da das Molvolumen dieser Phase sich als Nebenprodukt ergibt, ist eine Umrechnung in Konzentrationseinheiten und damit die Berechnung der isothermen $p(c^g)$ -Schnitte möglich. Die erforderlichen Dampfdruckdaten des Adamantans wurden bereits im Abschn. 3.3 angegeben. Das Molvolumen des festen Adamantans bei Raumtemperatur beträgt $V_m^{*s} = 0,1262 \text{ l.mol}^{-1}$ (139). Der Einfluß des Druckes und der Temperatur auf V_m^{*s} wurde vernachlässigt, weil das Adamantan in der festen Phase keine Phasenumwandlung im experimentellen Temperatur- und Druckbereich erfährt (140) und die isotherme Kompressibilität sowie der isobare Ausdehnungskoeffizient vernachlässigbar klein sind. Die berechneten $p(c^g)$ -Isothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen sind in den Abb. 4.6 und 4.7 gezeigt. Die Übereinstimmung

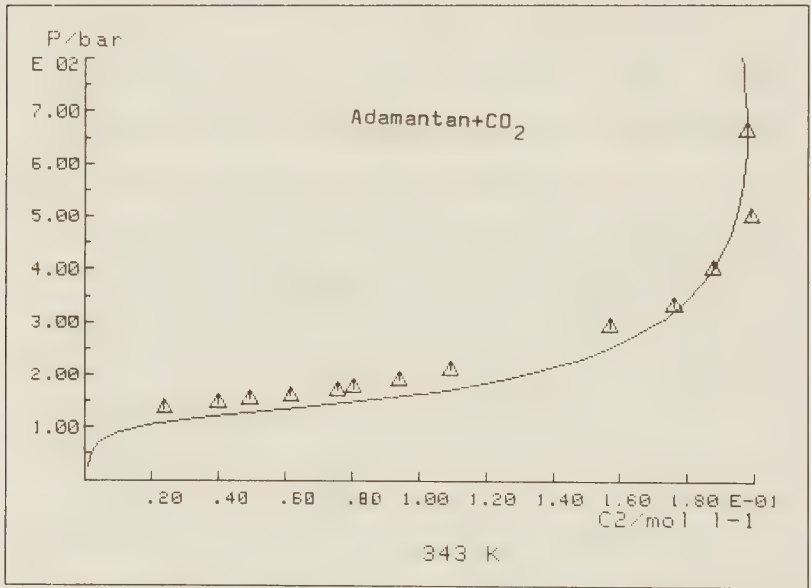


Abb. 4.6 $p(c^G)$ -Diagramm des Systems Adamantan+CO₂ bei 343 K

Δ gemessen, — gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 214.2, \quad b_{12} = 0.077$$

binäre Daten:

$$p = 400 \text{ bar}, \quad c^G(\text{Adamantan}) = 0.188 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$p = 660 \text{ bar}, \quad c^G(\text{Adamantan}) = 0.198 \text{ mol.l}^{-1}$$

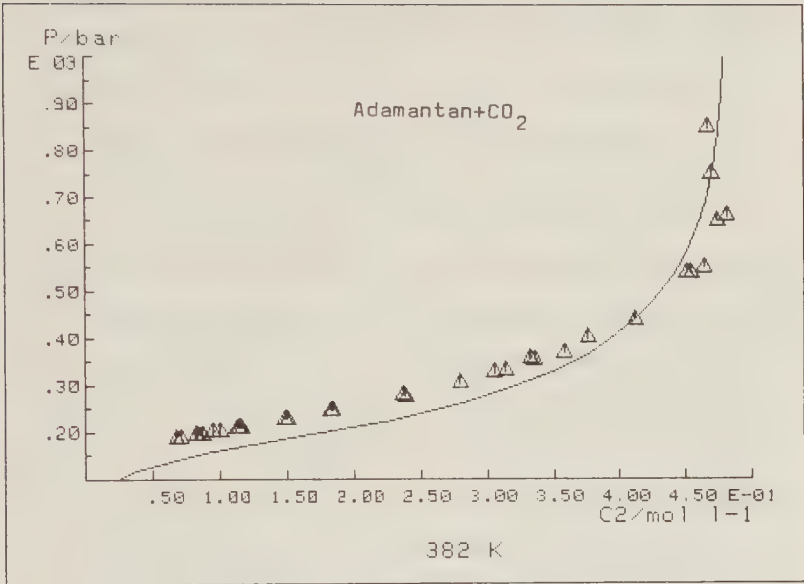


Abb. 4.7 $p(c^g)$ -Diagramm des Systems Adamantan+CO₂ bei 382 K

△ gemessen, --- gerechnet

binäre Parameter:

$$a_{12} = 203.6 \quad , \quad b_{12} = 0.074$$

binäre Daten:

$$p = 440 \text{ bar} \quad , \quad c^g(\text{Adamantan}) = 0.412 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$p = 750 \text{ bar} \quad , \quad c^g(\text{Adamantan}) = 0.470 \text{ mol.l}^{-1}$$

zwischen den berechneten und gemessenen Daten ist zufriedenstellend. Es hat sich gezeigt, daß die Anpassung der binären Parameter a_{12} und b_{12} an im höheren Druckbereich erhaltenen binären (p, c^g)-Daten die beste Wiedergabe der experimentellen Werte liefert. Die Reinstoffparameter a_{22} und b_{22} wurden dabei null gesetzt. Keine signifikante Änderung der berechneten Werte brachte das Miteinbeziehen der Werte für a_{22} und b_{22} , die nach den Kombinationsregeln (4-18) und (4-19) berechnet wurden. Die Änderung des Molvolumens des festen Adamantans um 5 % beeinflusste die berechneten Daten kaum, was zur Überzeugung führte, daß die Vernachlässigung des Druck- und Temperatureinflusses auf V_m^{*s} durchaus vertretbar ist.

Die bei diesem System erhaltenen binären Wechselwirkungsparameter a_{12} sind erwartungsgemäß deutlich kleiner als beim System $\text{CO}_2 + \text{Decan}$, denn das nahezu kugelförmige Adamantanmolekül bietet den CO_2 -Molekülen weniger Berührungsfläche als das kettenförmige Decan-Molekül. Die verglichen mit dem System $\text{CO}_2 + \text{Decan}$ geringfügig kleineren b_{12} -Werte könnten damit erklärt werden, daß an das Adamantanmolekül weniger Wasserstoffatome gebunden sind als im Falle des Decans. Gewiß ist die Leistungsfähigkeit der RK-Gleichung auch bei Berechnungen an Fluid-Fest-Gleichgewichten beachtlich; eine exakte Wiedergabe der $p(c^g)$ -Isothermen gleichzeitig im oberen und im unteren Druckbereich nach den oben vorgestellten Ergebnissen ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Dieses Verhalten wirft

Fragen auf u.a. bezüglich des Gültigkeitsbereiches der RK-Gleichung aber auch bezüglich der Mischungsregeln. Die Anwendung der Deiters-Gleichung könnte einige dieser Fragen entscheiden.

4.3 Statistisch-thermodynamische Beschreibung der Löslichkeit schwerflüchtiger Substanzen in komprimierten Gasen.

Die folgende Beschreibung geht ebenfalls von den Gleichgewichtsbedingungen aus. Die chemischen Potentiale der gelösten Komponente 2 in der gasförmigen und der kondensierten Phase werden einmal mit und einmal ohne komprimiertes Gas gleichgesetzt. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen werden die Standardpotentiale sowohl in der gasförmigen als auch in der kondensierten Phase eliminiert. Die statistische Thermodynamik liefert einen Ausdruck für das chemische Potential der Komponente 2 in der komprimierten Gasphase (110). Die Nicht-Idealität wird mit einem Virialausdruck berücksichtigt. Handelt es sich bei der kondensierten Phase um die reine Komponente 2 (d.h. wenn die Löslichkeit der überkritischen Komponente 1 in der festen Komponente 2 vernachlässigbar klein ist) und wird weiterhin angenommen, daß das Molvolumen V_{m2}^{*s} der reinen festen Komponente 2 im betrachteten Druckbereich druckunabhängig ist, erhält man somit durch Einsetzen des Ausdrucks der chemischen Potentiale der Komponente 2 in die Gleichgewichtsbedingung die folgende Beziehung für $x_2^g \ll x_1^g$:

$$\begin{aligned}
 \ln \left(\frac{c_2^g}{c_2^{*g}} \right) &= \ln \left(\frac{x_2^g}{x_2^{*g}} \right) & (4-20) \\
 &= (V_{m2}^{*s} - 2 B_{12}) \frac{1}{V_m} \\
 &+ (V_{m2}^{*s} B_{11} - \frac{3}{2} C_{112}) \frac{1}{V_m^2} \\
 &+ (V_m^{*s} C_{111} - \frac{4}{3} D_{1112}) \frac{1}{V_m^3} + \dots
 \end{aligned}$$

Ableitung und Diskussion dieser Beziehung findet man häufig in der Literatur (90, 135-136). x_2^{*g} ist der Molenbruch der Komponente 2, der sich in einer idealen Gasphase infolge des Sättigungsdampfdruckes einstellen würde. Analoges gilt für die Dampfdichte c_2^{*g} der Komponente 2. V_m ist das Molvolumen der fluiden Mischphase, B_{11} und C_{111} sind der zweite und dritte Virialkoeffizient der reinen Komponente 1, B_{12} , C_{112} und D_{1112} gemischte zweite, dritte und vierte Virialkoeffizienten. Die zweiten Virialkoeffizienten B_{11} bzw. B_{12} enthalten die Zweiteilchenwechselwirkung (gleicher oder ungleicher Moleküle), die dritten Virialkoeffizienten C_{111} und C_{112} die Dreiteilchenwechselwirkung usw. Damit hängen die Virialkoeffizienten nicht nur von der Temperatur ab sondern auch von der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den durch den Index der Virialkoeffizienten bezeichneten Molekülen. Für ein vorgegebenes Wechselwirkungspotential ist es möglich, noch den zweiten Virialkoeffizienten zu ermitteln, jedoch nicht

ohne weiteres höhere Virialkoeffizienten (110). Experimentelle B_{12} -Werte liegen in einigen Fällen vor, experimentelle Daten über höhere Virialkoeffizienten sind jedoch viel seltener anzutreffen (111, 112). Werden die dritten und höheren Virialkoeffizienten in der Beziehung (4-20) vernachlässigt, so ist eine befriedigende Wiedergabe des Löslichkeitsverhaltens bis zur kritischen Dichte des komprimierten überkritischen Lösungsmittels möglich (70 e, 137), bei noch höheren Dichten gewinnt jedoch die Mehrteilchenwechselwirkung an Bedeutung. Bei flüssigkeitsähnlichen Dichten haben sich halbempirische Zustandsgleichungen am besten bewährt (90, 112). Aus der Gleichung (4-20) geht hervor, daß die Auftragung $\log (c_2^g)$ gegen die Dichte des überkritischen Lösungsmittels ϱ bei niedrigeren Drücken einen linearen Verlauf aufweist, dessen Steigung den zweiten Virialkoeffizienten B_{12} enthält. Mit zunehmender Lösungsmitteldichte gewinnt die Mehrkörperwechselwirkung immer mehr an Bedeutung, und damit weist die oben angegebene Abhängigkeit einen immer stärker ausgeprägten Verlauf eines Polynoms höherer Ordnung auf. Die Abb. 4.8 zeigt eine halblogarithmische $\varrho (c_2^g)$ -Auftragung für das System Adamantan + CO_2 . Die Abhängigkeit $\log c^g$ von ϱ läßt sich sehr gut durch ein Polynom zweiter Ordnung beschreiben:

$$\log (c_2^g / \text{g.cm}^{-3}) = a_1 + a_2 \cdot (\varrho / \text{g.cm}^{-3}) + a_3 \cdot (\varrho / \text{g.cm}^{-3})^2$$

(4-21)

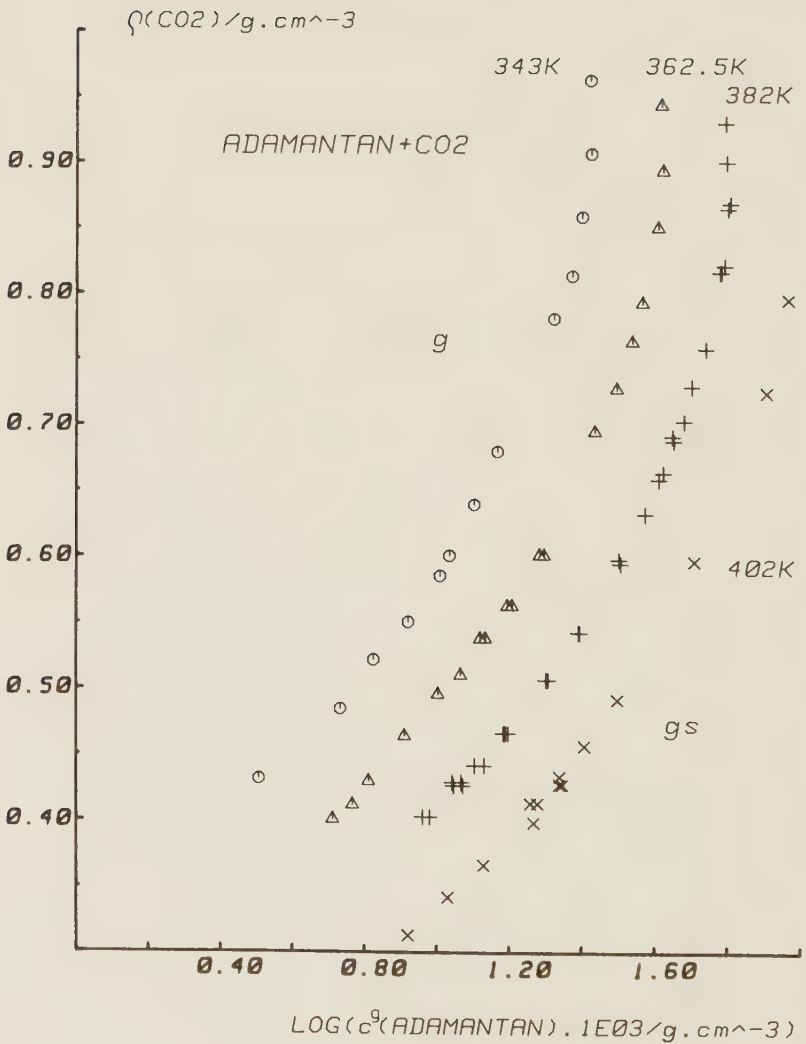


Abb. 4.8 Einfluß der Dichte des CO₂ auf die Löslichkeit des Adamantans in komprimiertem CO₂ bei vier verschiedenen Temperaturen (halb-logarithmische Auftragung).

	a_1	a_2	a_3
343 K	-4,631	6,521	-3,437
362,5 K	-4,242	6,250	-3,401
382 K	-3,955	6,223	-3,503
402 K	-3,601	5,997	-3,480

Tab. 4.2 Die Parabelkoeffizienten der isothermen Abhängigkeit $\log c_2^g$ von der Dichte des reinen CO_2 in dem System Adamantan + CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen

Die Werte der Parabelkoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen sind in der Tab. 4.2 zusammengestellt. Der erste Koeffizient der Parabelfunktion a_1 stellt den dekadischen Logarithmus der dem Sättigungsdampfdruck des Adamantans entsprechenden Konzentration $\log c_2^{*g}$ dar. Der zweite Koeffizient a_2 ist erwartungsgemäß positiv wegen der normalerweise negativen B_{12} -Werte. Der negative Wert für den dritten Koeffizienten a_3 könnte aufgrund der Tatsache verstanden werden, daß der dritte Virialkoeffizient C_{112} normalerweise positive Werte annimmt (90, 135). Obwohl die Parabelanpassung im Dichtebereich $\varrho(\text{CO}_2) = 0,4 - 0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ausgeführt wurde (d.h. oberhalb des Dichtebereiches, wo eine lineare Abhängigkeit des $\log c_2^g$ von $\varrho(\text{CO}_2)$ erwartet wird, deren Extrapolation zu sehr

niedrigen Dichten hin die Dampfdichte $\bar{c}^g$ des Adamantans ergeben muß), wurde überraschenderweise gefunden, daß die ersten Koeffizienten a_1 den zum Dampfdruck gehörenden Konzentrationen mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 10 \%$ entsprechen. Dieses zunächst Überraschende Ergebnis führte zu der Überzeugung, daß eine Extrapolation der Parabelfunktionen für CO_2 -Dichten weit unterhalb $0,4 \text{ g.cm}^{-3}$ durchaus vertretbare Löslichkeitsdaten liefert.

4.4 Abschließende Betrachtungen zum Löslichkeitsverhalten schwerflüchtiger Substanzen in komprimierten Gasen

Die Löslichkeit schwerflüchtiger Substanzen in komprimierten Gasen wird durch die folgenden Faktoren maßgebend beeinflusst: den statischen von der Komponente 1 ausgeübten Druck, die Wechselwirkung ungleicher Moleküle und die Löslichkeit der Überkritischen Komponente 1 in der flüssigen oder festen Phase der Komponente 2.

Der Effekt des statischen Druckes beruht darauf, daß das chemische Potential der schwerflüchtigen Komponente mit dem Druck zunimmt; demzufolge muß sich aufgrund des herrschenden Gleichgewichtes auch der Dampfdruck erhöhen. Dieser nach Poynting benannte Effekt spielt in dem vorliegenden experimentellen Druckbereich bei der Dampfdichteerhöhung eine untergeordnete Rolle. Dagegen bestimmen die Wechselwirkungseffekte sowie die Löslichkeit der Überkritischen Komponente

in der schwerflüchtigen Komponente weitgehend das Löslichkeitsverhalten im überkritischen Gas.

Die Thermodynamik liefert unter Zugrundelegung der Gleichgewichtsbedingungen für die schwerflüchtige Komponente 2 die folgende Beziehung (112-113):

$$\ln \frac{x_2^g}{x_2^{*g}} = \frac{V_{m2}^{*s} \cdot p}{R T} - \frac{1}{R T} \int_{p_2^*}^p (V_2 - V_{m2}^+) dp \quad (4-22)$$

wobei V_{m2}^{*s} das Molvolumen der reinen festen (oder flüssigen) Komponente 2, p^* der Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponente 2 und V_2 das partielle Molvolumen der Komponente 2 in der fluiden Phase ist. V_{m2}^+ ist das Molvolumen der Komponente 2, wenn die fluide Phase eine Mischung aus zwei idealen Gasen darstellen würde, d.h. $V_{m2}^+ = \frac{R T}{p}$. Eine Erhöhung des Molenbruches x_2^g wird immer beobachtet, solange $V_2 < V_{m2}^+$ ist.

Es wird im folgenden eine qualitative Interpretation des Löslichkeitsverhaltens auf molekularer Basis versucht, die notwendigerweise mehr oder weniger spekulativen Charakter hat.

Eine Druckerhöhung und die damit verbundene Dichteerhöhung des überkritischen Lösungsmittels führt infolge der Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkung ungleicher Moleküle zunächst zu einer deutlichen Verringerung des partiellen Molvolumens V_2 und damit zu einer Erhöhung der Löslichkeit in dem komprimierten Gas. Bei einer vorgegebenen Temperatur setzt sich dieser Löseprozeß solange fort, bis offenbar eine maximale

Assoziationszahl der Lösungsmittelmoleküle 1 um die Moleküle 2 erreicht wird. Jede weitere Druckerhöhung führt von nun an zu einer Zunahme der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels, denn die Erhöhung der Dichte des beladenen überkritischen Lösungsmittels führt nunmehr zur Verringerung des freien Volumens zwischen den Assoziaten bzw. zur Erhöhung der Wechselwirkung zwischen den die Assoziat umgebenden Teilchen, was gleichbedeutend ist mit einer Erhöhung des partiellen Molvolumens V_2 bzw. einer Verringerung der Löslichkeit. Dieses Löslichkeitsverhalten wird im experimentellen Druckbereich im System Adamantan + CO_2 beobachtet sowie im System Octacosan + CO_2 solange die Löslichkeit des CO_2 in der flüssigen Phase noch gering ist.

Der Löseprozeß schwerflüchtiger Substanzen dürfte als Resultat der Energiebilanz der Wechselwirkungen gleicher sowie ungleicher Moleküle in den beiden koexistierenden Phasen aufgefaßt werden. Es gibt Hinweise (134), daß in den flüssigen Alkanen bei Temperaturen nicht weit oberhalb ihrer Schmelztemperatur eine gewisse Ausrichtung der Molekülachse erhalten bleibt. Solche Ordnungsstrukturen dürften bei 343 K in flüssigem Decan (Sm.p. = 243,50 K (109)) weit weniger ausgeprägt sein als im flüssigen Octacosan (Sm.p. = 334,35 K) (s. Abschn.3.4). Die geringe Ordnung in Decan könnte eine Rolle spielen bei der rapiden Zunahme der Wechselwirkung ungleicher Moleküle

in der flüssigen Phase im System Decan + CO_2 mit steigendem Druck; diese hat eine Erhöhung der Löslichkeit des CO_2 in der flüssigen Phase zur Folge und zwar so weit, daß bereits im Druckbereich von 130 bar die flüssigen und gasförmigen Phasen identisch werden (s. Abschn. 3.3). Hingegen nimmt die Löslichkeit des CO_2 in der an Octacosan reicheren Phase bei 343 K zunächst zu, bei weiter zunehmendem Druck jedoch wieder ab (dieser Löslichkeitsast wurde zwar in der vorliegenden Arbeit nicht erfaßt, den qualitativen Verlauf kann man jedoch dem Verlauf der Löslichkeit in der an CO_2 reicheren Phase entnehmen (100)).

Weiterhin dürften die Nahordnungsstrukturen in Squalan(2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) weit weniger ausgeprägt sein als in Octacosan. Die beobachtete Löslichkeit des CO_2 in Squalan (45, 106) unter vergleichbaren Bedingungen von Druck und Temperatur ist deutlich besser als in Octacosan, und zwar dahingehend, daß bei Temperaturen oberhalb 328 K im System Squalan + CO_2 bereits bei Drücken von einigen hundert bar der homogene Bereich erreicht wird (45, 145), was bei Octacosan + CO_2 selbst bei 362,8 K nicht der Fall ist (s. Abb. 3.12). Dieses Löslichkeitsverhalten läßt zusätzlich die Vermutung zu, daß die Aufnahme der CO_2 Moleküle in die kondensierte Phase das Gefüge dieser Phase lockert und zur Erhöhung der Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase beiträgt. Es gibt Hinweise, daß eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen der schwerflüchtigen Komponente

in der kondensierten Phase ihre Löslichkeit in komprimierten Gasen deutlich verringert. Ein Beispiel hierfür ist die geringere Löslichkeit von Hexadecanol in komprimiertem CO_2 als die von Tridecan (48), ebenfalls wird eine geringere Löslichkeit des 4-Chlorophenols in komprimiertem CO_2 als bei 2,4-Dichlorophenol beobachtet (138). In beiden Fällen wird die schlechtere Löslichkeit des Hexadecanols sowie des 4-Chlorophenols im überkritischen komprimierten CO_2 auf die jeweils zwischen diesen Molekülen herrschende starke Assoziation über Wasserstoffbrücken in der flüssigen Phase zurückgeführt. Um einen Vergleich der zwischen den Decan- und Adamantanmolekülen herrschenden Bindungskräfte zu ermöglichen, wird die molare Verdampfungsenthalpie des Decans ($\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}} = 39,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, (109)) und die Sublimationsenthalpie des Adamantans ($\Delta_{\text{s}}^{\text{g}} H_{\text{m}} = 54,26 \text{ kJ mol}^{-1}$, (98)) betrachtet. Daraus geht hervor, daß das Adamantan einen Molekülkristall mit relativ schwachen zwischenmolekularen Bindungskräften darstellt.

Die dennoch beobachtete viel geringere Löslichkeit des Adamantans in CO_2 als die des Decans (vergleiche Abb. 3.3 und 3.8) ist vermutlich einerseits auf die sphärische Gestalt des Adamantanmoleküls zurückzuführen, die den CO_2 -Molekülen relativ wenig Berührungspunkte anbietet, andererseits auf die Tatsache, daß die Löslichkeit des CO_2 in dem festen Adamantan äußerst gering ist. Deutlicher ist der zuletzt genannte Effekt an dem Löslichkeitsverhalten des festen

und flüssigen Octacosans zu sehen (s. Abb. 3.12). Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Octacosanmoleküle in der festen Phase nahezu vollständig in der Transkonformation vorliegen, d.h. als lang gestreckte Moleküle mit der höchsten möglichen zwischenmolekularen Wechselwirkung (134). Damit nun ein Octacosanmolekül von der festen in die fluide Phase übergeht, muß die Wechselwirkungsenergie ungleicher Moleküle in der fluiden Phase die konfigurative Energie in der festen Phase mindestens kompensieren. Sicherlich sind die Wechselwirkungen ungleicher Moleküle in der fluiden Phase sehr günstig, zumal die Octacosanmoleküle dort unterhalb der Schmelztemperatur ebenfalls bevorzugt in relativ gestreckter Anordnung (viele trans-Verknüpfungen) vorliegen dürften; dies äußert sich in der enormen Dampfdichteerhöhung des Octacosans bei 323,7 K (s. Abb. 3.14). Die Löslichkeit bleibt jedoch deutlich unter der des flüssigen Octacosans. Durch das Schmelzen des Octacosans gehen einerseits die Ordnungsstrukturen zum Teil verloren und andererseits ist die flüssige Phase den CO_2 Molekülen zugänglicher als die feste Phase. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Verringerung der konfigurativen Energie der kondensierten Phase und einer entsprechenden Zunahme der Löslichkeit im zugefügten verdichteten Gas.

5. Anhang^{*}

Hinweis zu den Angaben in den Tab. 5.1 bis 5.21:
Fängt der Filename mit dem Buchstaben "H" an, dann handelt es sich um eine Messung im homogenen Bereich bzw. um eine Eichmessung zur Bestimmung der molaren Absorptionskoeffizienten B^{λ} . Fängt der Name mit "G" oder "F" an, dann handelt es sich um eine Messung in der Gas- oder Flüssigkeitsphase zur Bestimmung der Zusammensetzung.

* Für die Legenden der folgenden Tabellen siehe Verzeichnis der Tabellen

Tab. 5.1

FILE	T K	p bar	$A \cdot 10^{07}/D$ cm/cm	$c \cdot 10^{03}$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07}/M}$ cm ³ .g ⁻¹
H411e1	343.0	140	21.674	74.00	1.0.T.	293
H311e1	343.0	140	21.596	74.00	1.0.T.	292
H591e1	343.0	128	36.649	120.9	1.0.T.	303
H691e1	343.0	140	38.468	127.5	1.0.T.	302
H572e1	343.0	128	77.184	257.1	1.0.T.	301
H672e1	343.0	140	78.037	260.8	1.0.T.	299
H772e1	343.0	160	80.238	265.7	1.0.T.	298
H872e1	343.0	190	81.563	271.5	1.0.T.	300
H972e1	343.0	220	83.068	276.4	1.0.T.	300
H182e1	343.0	300	85.291	286.6	1.0.T.	298
H431e1	362.6	149	17.548	60.67	1.0.T.	289
H531e1	362.6	160	19.026	65.35	1.0.T.	291
H631e1	362.6	220	23.775	80.80	1.0.T.	294
H612e1	362.4	152	32.562	109.7	1.0.T.	296
H712e1	362.4	160	34.112	114.4	1.0.T.	298
H812e1	362.4	190	44.869	144.9	1.0.T.	310
H582e1	362.5	150	73.119	237.5	1.0.T.	308
H682e1	362.5	160	74.040	241.7	1.0.T.	306

(Fortsetzung)

Tab. 5.1

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}$
H782e1	362.5	190	77.184	250.6	1.0.T.	308
H882e1	362.5	220	78.576	257.4	1.0.T.	305
H982e1	362.5	300	83.225	270.5	1.0.T.	308
H351e1	381.6	162	15.320	53.71	1.0.T.	285
H451e1	381.6	170	16.399	56.65	1.0.T.	290
H551e1	381.6	190	18.293	62.89	1.0.T.	291
H912e1	381.7	170	40.826	134.7	1.0.T.	303
H812e1	381.7	190	44.869	144.9	1.0.T.	310
H292e1	381.6	170	68.561	222.4	1.0.T.	308
H392e1	381.6	190	71.502	230.9	1.0.T.	310
H492e1	381.6	220	73.995	240.4	1.0.T.	308
H592e1	381.6	300	78.442	257.0	1.0.T.	305
H651e1	402	190	15.505	53.89	1.0.T.	288
H751e1	402	220	17.844	61.66	1.0.T.	290
H452e1	402	182	37.458	122.9	1.0.T.	305
H552e1	402	182	37.925	122.9	1.0.T.	309
H652e1	402	190	38.177	127.1	1.0.T.	300
H752e1	402	220	42.780	140.2	1.0.T.	305

(Fortsetzung)

Tab. 5.1

FILE	T K	p bar	$A \cdot 10^{07} / D$ cm/cm	$c \cdot 10^{03}$ g.cm ⁻³	Spk. ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07} / M}$ cm ³ .g ⁻¹
H692e1	402	300	74.714	243.2	1.0.T.	307
H792e1	402	220	67.999	222.6	1.0.T.	305
H892e1	402	190	64.316	209.9	1.0.T.	306
H992e1	402	180	62.115	204.0	1.0.T.	305
H851t1	402	190	15.423	53.73	1.0.T.	287

Tab. 5.2

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{R.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}$
G611e1	343.1	126.4	19.059	65.18	1.0.T.	292
G811e1	343.1	122	8.451	28.91	1.0.T.	292
G321e1	343.1	123	9.604	32.85	1.0.T.	292
G521e1	343.1	124	11.140	38.10	1.0.T.	292
G921e1	343.1	125	13.195	45.14	1.0.T.	292
G231e1	343.1	126	16.976	58.06	1.0.T.	292
G481e1	342.7	118	5.963	20.39	1.0.T.	292
G781e1	342.7	110	3.072	10.50	1.0.T.	292
G291e1	342.9	115	4.563	15.61	1.0.T.	292
G491e1	342.9	120	6.812	23.30	1.0.T.	292

Tab. 5.3

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
F121e1	343.1	122	73.815	246.7	1.0.T.	299
F221e1	343.1	123	68.426	228.6	1.0.T.	299
F721e1	343.1	124	63.598	212.5	1.0.T.	299
F821e1	343.1	125	58.612	195.9	1.0.T.	299
F131e1	343.1	126	50.797	169.7	1.0.T.	299
F581e1	342.7	118	85.470	285.5	1.0.T.	299
F681e1	342.7	110	106.82	356.9	1.0.T.	299
F981e1	342.7	126	51.359	171.6	1.0.T.	299
F191e1	342.9	115	96.407	322.1	1.0.T.	299
F391e1	342.9	120	81.406	272.0	1.0.T.	299
F382e1	343.1	121	77.072	257.5	1.0.T.	299

Tab. 5.4

FILE	T K	p bar	$\frac{H.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spl.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
G831e1	362.6	135	6.865	23.54	1.0.T.	292
G241e1	362.6	138	7.985	27.38	1.0.T.	292
G341e1	362.6	142	10.234	35.11	1.0.T.	292
G641e1	362.6	145	12.804	43.92	1.0.T.	292
G741e1	362.6	147	15.736	53.97	1.0.T.	292
G571e1	362.4	116	2.800	9.60	1.0.T.	292
G871e1	362.4	120	3.344	11.47	1.0.T.	292
G971e1	362.4	130	5.255	18.02	1.0.T.	292
G381e1	362.4	140	9.381	32.18	1.0.T.	292
G991e1	362.4	150	23.948	80.76	1.0.T.	297
G112e1	362.4	148	18.211	62.46	1.0.T.	292
G412e1	362.4	149	20.493	70.29	1.0.T.	292

Tab. 5.5

FILE	T K	p bar	$R.1E07/D$ cm/cm	$c.1E03$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ cm ³ .g ⁻¹
F931e1	362.6	135	101.75	331.4	1.0.T.	307
F141e1	362.6	138	95.845	312.1	1.0.T.	307
F441e1	362.6	142	87.222	284.0	1.0.T.	307
F541e1	362.6	145	80.238	261.3	1.0.T.	307
F671e1	362.4	116	128.31	417.9	1.0.T.	307
F771e1	362.4	120	124.38	405.1	1.0.T.	307
F181e1	362.4	130	108.64	353.8	1.0.T.	307
F281e1	362.4	140	91.309	297.4	1.0.T.	307
F891e1	362.4	150	60.117	195.8	1.0.T.	307
F212e1	362.4	148	69.683	227.0	1.0.T.	307
F312e1	362.4	149	65.012	211.7	1.0.T.	307
F512e1	362.4	151	50.101	163.2	1.0.T.	307
F482e1	362.5	146	75.387	245.5	1.0.T.	307

Tab. 5.6

FILE	T K	p bar	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
G841e1	381.6	154	10.971	38.03	1.0.T.	289
G151e1	381.6	157	12.985	45.01	1.0.T.	289
G251e1	381.6	159	14.290	49.54	1.0.T.	289
G861e1	381.6	150	9.138	31.68	1.0.T.	289
G271e1	381.6	141	6.597	22.87	1.0.T.	289
G471e1	381.6	130	4.448	15.42	1.0.T.	289
G622e1	381.7	164	20.591	70.28	1.0.T.	293
G722e1	381.7	162	17.618	61.07	1.0.T.	289
G132e1	381.7	160	15.534	53.84	1.0.T.	289
G532e1	381.7	146	8.010	27.77	1.0.T.	289
G232e1	381.7	152	10.255	35.54	1.0.T.	289
G322e1	381.7	166	25.245	84.89	1.0.T.	297
G222e1	381.7	168	35.372	115.5	1.0.T.	306
G962u1	381.6	124	3.571	12.37	1.0.T.	289
G172u1	381.6	136	5.378	18.64	1.0.T.	289
G472u1	381.6	144	7.203	24.97	1.0.T.	289

Tab. 5.7

FILE	T K	p bar	$R \cdot 10^{07}/D$ cm/cm	$c \cdot 10^{03}$ g, cm ⁻³	Spk. ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07}/M}$ cm ³ , g ⁻¹
F941e1	381.6	154	96.834	314.7	1.0.T.	308
F961e1	381.6	150	101.48	329.8	1.0.T.	308
F171e1	381.6	141	114.86	373.3	1.0.T.	308
F371e1	381.6	130	127.73	415.1	1.0.T.	308
F522e1	381.6	164	76.555	248.7	1.0.T.	308
F822e1	381.7	162	80.934	263.0	1.0.T.	308
F922e1	381.7	160	85.403	277.5	1.0.T.	308
F332e1	381.7	152	99.731	324.1	1.0.T.	308
F432e1	381.7	146	109.38	355.5	1.0.T.	308
F122e1	381.7	168	57.400	186.5	1.0.T.	308
F422e1	381.7	166	69.055	224.4	1.0.T.	308
F862u1	381.6	124	134.00	435.4	1.0.T.	308
F272u1	381.6	136	121.87	396.0	1.0.T.	308
F372u1	381.6	144	111.47	362.2	1.0.T.	308
F192e1	381.6	165	70.829	230.2	1.0.T.	308

Tab. 5.8

FILE	T K	p bar	$R \cdot 10^{07}/D$ cm/cm	$c \cdot 10^{03}$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07}/M}$ cm ³ .g ⁻¹
G951e1	402	145	7.298	25.33	1.0.T.	288
G161e1	402	148	7.932	27.54	1.0.T.	288
G361e1	402	156	10.147	35.22	1.0.T.	288
G461e1	402	158	10.889	37.80	1.0.T.	288
G561e1	402	158	10.950	38.01	1.0.T.	288
G632e1	402	160	11.947	41.47	1.0.T.	288
G142e1	402	165	14.529	50.44	1.0.T.	288
G442e1	402	168	16.337	56.71	1.0.T.	288
G542e1	402	172	19.916	68.68	1.0.T.	290
G842e1	402	174	22.263	76.26	1.0.T.	292
G942e1	402	176	25.694	86.86	1.0.T.	294
G952u1	402	155	10.012	34.76	1.0.T.	288
G162u1	402	150	8.480	29.44	1.0.T.	288
G462u1	402	142	6.696	23.24	1.0.T.	288
G562u1	402	130	4.740	16.45	1.0.T.	288
G762u1	402	124	4.131	14.34	1.0.T.	288
G932e1	402	162	12.898	44.77	1.0.T.	288

Tab. 5.9

FILE	T K	p bar	$\mu \cdot 10^{27}/D$ cm/cm	$c \cdot 10^{23}$ g.cm ⁻³	Spl. ber.	$\frac{\lambda}{E \cdot 10^{27}/M}$ cm ³ .g ⁻¹
F732e1	402	160	103.90	339.7	1.0.T.	306
F832e1	402	162	101.43	331.6	1.0.T.	306
F242e1	402	165	97.283	318.0	1.0.T.	306
F342e1	402	168	92.971	304.0	1.0.T.	306
F642e1	402	172	85.470	279.4	1.0.T.	306
F742e1	402	174	81.114	265.1	1.0.T.	306
F152e1	402	176	75.904	248.2	1.0.T.	306
F252e1	402	178	69.481	227.1	1.0.T.	306
F352e1	402	179	64.047	209.4	1.0.T.	306
F852u1	402	155	109.81	359.0	1.0.T.	306
F262u1	402	150	115.89	378.9	1.0.T.	306
F362u1	402	142	125.33	409.8	1.0.T.	306
F662u1	402	130	134.58	440.0	1.0.T.	306
F113e1	402	178	67.640	221.2	1.0.T.	306

Tab. 5.10

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
H483e1	418	246	7.870	30.11	1.0.T.	261
H253e1	418	270	8.591	32.54	1.0.T.	264
H353e1	418	310	9.521	36.14	1.0.T.	264
H653e1	418	380	10.959	41.06	1.0.T.	267
H917e1	402	400	3.781	14.55	1.0.T.	260
H427e1	402	520	4.273	16.38	1.0.T.	261
H527e1	402	440	4.029	15.25	1.0.T.	264
H827e1	402	362	3.593	13.78	1.0.T.	260
H415e1	402	320	3.035	11.60	1.0.T.	262
H475e1	402	330	4.589	17.08	1.0.T.	269
H715e1	402	360	3.224	12.47	1.0.T.	258
H775e1	402	370	4.901	18.28	1.0.T.	268
H124e1	402	400	18.612	71.93	1.0.T.	259
H975e1	402	430	5.361	19.73	1.0.T.	272
H224e1	402	450	20.116	75.51	1.0.T.	266
H185e1	402	520	5.742	21.42	1.0.T.	268
H624e1	402	620	22.781	84.53	1.0.T.	270

(Fortsetzung)

Tab. 5.10

FILE	T K	p bar	$\frac{A \cdot 1E07/D}{cm/cm}$	$\frac{c \cdot 1E03}{g \cdot cm^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
H285e1	402	700	6.390	23.42	1.0.T.	268
H924e1	402	900	25.210	94.30	1.0.T.	267
H884e1	382	225	2.677	9.98	1.0.T.	268
H294e1	382.3	245	2.822	10.76	1.0.T.	262
H394e1	382.3	270	3.023	11.59	1.0.T.	261
H694e1	382.3	310	3.355	12.64	1.0.T.	265
H865e1	382.3	320	5.172	18.61	1.0.T.	278
H965e1	382.3	380	5.611	20.22	1.0.T.	278
H275e1	382.3	460	5.939	21.84	1.0.T.	272
H375e1	382.4	560	6.386	23.39	1.0.T.	273
H927e1	362.8	270	3.798	14.65	1.0.T.	259
H237e1	362.8	294	4.050	15.26	1.0.T.	266
H337e1	362.8	350	4.290	16.39	1.0.T.	262
H637e1	362.8	450	4.713	17.83	1.0.T.	264
H837e1	362.8	243	3.704	13.78	1.0.T.	269

Tab. 5.11

FILE	T K	p bar	$A \cdot 10^{07}/D$ cm^2/cm	$c \cdot 10^{03}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07}/M}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
H165e1	362.9	300	13.067	20.09	KMBSCH	650
H137e1	362.8	294	10.341	15.26	KMBSCH	678
H437e1	362.8	350	11.154	16.39	KMBSCH	680
H537e1	362.8	450	12.176	17.83	KMBSCH	683
H737e1	362.8	243	9.238	13.78	KMBSCH	670
H984e1	382.3	225	6.292	9.98	KMBSCH	631
H194e1	382.3	245	6.714	10.76	KMBSCH	624
H494e1	382.3	270	7.526	11.59	KMBSCH	650
H594e1	382.3	310	8.162	12.64	KMBSCH	646
H765e1	382.4	320	12.657	18.61	KMBSCH	680
H175e1	382.4	380	13.785	20.22	KMBSCH	682
H115e1	402	260	6.132	9.87	KMBSCH	622
H215e1	402	290	6.866	10.79	KMBSCH	636
H515e1	402	320	7.395	11.60	KMBSCH	638
H615e1	402	360	7.994	12.47	KMBSCH	641
H575e1	402	330	11.361	17.08	KMBSCH	665
H675e1	402	370	12.161	18.28	KMBSCH	665

(Fortsetzung)

Tab. 5.11

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
H875e1	402	430	13.547	19.73	KMB SCH	687
H817e1	402	400	9.110	14.55	KMB SCH	626
H227e1	402	650	11.697	17.78	KMB SCH	658
H327e1	402	520	10.743	16.38	KMB SCH	656
H627e1	402	440	10.008	15.25	KMB SCH	656
H727e1	402	362	8.981	13.78	KMB SCH	652

Tab. 5.12

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
H943e1	418	246	16.955	30.11	KMB SCH	563
H153e1	418	270	19.268	32.54	KMB SCH	592
H543e1	418	310	21.199	36.14	KMB SCH	586
H553e1	418	380	24.343	41.06	KMB SCH	593

Tab. 5.13

FILE	T K	p bar	$A.1E07/D$ cm/cm	$c.1E03$ $g.cm^{-3}$	Spk.ber.	λ $B.1E07/M$ $cm^3.g^{-1}$
G213e1	343.2	135	1.885	3.23	KMBSCH	583
G313e1	343.2	145	3.171	5.44	KMBSCH	583
G413e1	343.2	153	3.926	6.73	KMBSCH	583
G513e1	343.2	160	4.835	8.40	KMBSCH	583
G613e1	343.2	175	6.383	10.95	KMBSCH	583
G183e1	343.2	290.5	5.668	21.38	1.0.T.	265
G283e1	343.2	330	6.361	24.00	1.0.T.	265
G383e1	343.2	400	6.775	25.57	1.0.T.	265
G483e1	343.2	500	7.182	27.10	1.0.T.	265
G583e1	343.2	660	7.136	26.93	1.0.T.	265
G545e1	343.2	170	2.732	10.30	1.0.T.	265
G745e1	343.2	190	3.400	12.83	1.0.T.	265
G845e1	343.2	210	3.950	14.90	1.0.T.	265

Tab. 5.14

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
G713e1	362.6	190	6.845	11.74	KMBSCH	583
G813e1	362.6	200	8.010	13.74	KMBSCH	583
G913e1	362.6	200	3.760	13.30	1.0.T.	262
G123e1	362.6	210	4.271	16.30	1.0.T.	262
G223e1	362.6	210	9.221	15.82	KMBSCH	583
G323e1	362.6	228	11.346	19.46	KMBSCH	583
G423e1	362.6	228	5.247	20.03	1.0.T.	262
G683u1	362.8	290	7.268	27.74	1.0.T.	262
G783u1	362.8	320	8.350	31.87	1.0.T.	262
G883u1	362.8	360	9.220	35.18	1.0.T.	262
G983u1	362.8	400	9.831	37.53	1.0.T.	262
G193u1	362.8	500	10.865	41.47	1.0.T.	262
G293u1	362.8	600	11.201	42.74	1.0.T.	262
G393u1	362.8	750	11.082	42.29	1.0.T.	262
G844e1	362.8	157	3.400	5.18	KMBSCH	657
G944e1	362.8	160	3.864	5.88	KMBSCH	657
G154e1	362.8	165	4.282	6.52	KMBSCH	657

(Fortsetzung)

Tab. 5.14

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G254e1	362.8	175	5.389	8.20	KMBSCH	657
G354e1	362.8	185	6.673	10.16	KMBSCH	657
G554e1	362.8	200	3.605	13.76	1.O.T.	262

Tab. 5.15

FILE	T K	p bar	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
G523e1	381.7	194	6.536	11.21	KMBSCH	583
G623e1	381.7	194	3.146	11.88	1.0.T.	265
G723e1	381.7	200	3.608	13.61	1.0.T.	265
G823e1	381.7	200	7.466	12.81	KMBSCH	583
G923e1	381.7	210	8.990	15.42	KMBSCH	583
G133e1	381.7	210	4.164	15.85	1.0.T.	263
G233e1	381.7	228	5.416	20.49	1.0.T.	264
G333e1	381.7	228	11.787	20.21	KMBSCH	583
G433e1	381.7	246	14.603	25.05	KMBSCH	583
G533e1	381.7	246	6.610	24.89	1.0.T.	266
G633e1	381.7	277	8.706	32.54	1.0.T.	268
G493e1	382.3	357.5	12.292	45.34	1.0.T.	271
G593e1	382.3	401	13.969	51.27	1.0.T.	272
G614e1	382.3	750	17.275	63.97	1.0.T.	270
G714e1	382.3	850	17.152	63.53	1.0.T.	270
G134u1	382.3	279	8.629	32.22	1.0.T.	268
G234u1	382.3	304	10.249	38.10	1.0.T.	269

(Fortsetzung)

Tab. 5.15

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm./cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M} \frac{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}$
G334u1	382.3	326	11.225	41.58	1.0.T.	270
G534u1	382.3	354	12.398	45.75	1.0.T.	271
G634u1	382.3	330.5	11.550	42.76	1.0.T.	270
G734u1	382.3	370	13.252	48.80	1.0.T.	272
G834u1	382.3	440	15.343	56.11	1.0.T.	273
G244u1	382.3	550	17.049	63.15	1.0.T.	270
G344u1	382.3	660	17.693	65.53	1.0.T.	270
G114e1	382.3	540	16.693	61.82	1.0.T.	270
G214e1	382.3	540	16.570	61.35	1.0.T.	270
G314e1	382.3	650	17.430	64.55	1.0.T.	270
G654e1	382.3	185	6.041	9.19	KMB SCH	657
G754e1	382.3	185	2.551	9.62	1.0.T.	265
G854e1	382.3	195	3.117	11.76	1.0.T.	265
G954e1	382.3	195	7.309	11.12	KMB SCH	657
G264e1	382.3	210	4.097	15.60	1.0.T.	263

Tab. 5.16

FILE	T K	p bar	$A.1E07/D$ cm/cm	$c.1E03$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ cm ³ .g ⁻¹
G763u1	401.6	172	4.868	8.35	KMBSCH	583
G173u1	401.6	185	6.280	10.78	KMBSCH	583
G273u1	401.6	196	7.899	13.55	KMBSCH	583
G473u1	401.6	211	4.946	18.66	1.0.T.	265
G573u1	401.6	225	5.939	22.40	1.0.T.	265
G673u1	401.6	225	12.890	22.00	KMBSCH	583
G733e1	401.6	218	5.070	19.13	1.0.T.	265
G833e1	401.6	218	10.654	18.27	KMBSCH	583
G933e1	401.6	228	5.836	22.02	1.0.T.	265
G143e1	401.6	240	6.836	25.79	1.0.T.	265
G243e1	401.6	259.5	8.434	31.82	1.0.T.	265
G815e1	401.6	332	13.715	51.96	1.0.T.	265
G135e1	401.6	475	21.792	82.26	1.0.T.	265
G235e1	401.6	600	25.038	94.48	1.0.T.	265

Tab. 5.17

FILE	T K	p bar	$A.1E07/D$ cm/cm	$c.1E03$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ cm ³ .g ⁻¹
H616e1	343.3	640	11.432	48.82	1.0.T.	234
H716e1	343.3	750	11.706	50.46	1.0.T.	232
H816e1	343.3	750	12.143	50.46	1.0.T.	241
H916t1	343.3	640	11.564	49.62	1.0.T.	233
H846e1	343.3	600	3.580	15.10	1.0.T.	237
H456e1	343.3	500	3.567	14.48	1.0.T.	246
H216e1	362.9	500	6.223	27.32	1.0.T.	228
H136e1	362.9	450	9.892	42.99	1.0.T.	230
H236e1	362.9	520	10.401	44.79	1.0.T.	232
H336e1	362.9	600	10.914	46.50	1.0.T.	235
H856e1	362.9	500	3.353	13.59	1.0.T.	247
H956e1	362.9	650	3.528	14.61	1.0.T.	242
H876e1	362.9	640	17.034	73.81	1.0.T.	230
H976e1	362.9	900	18.313	79.71	1.0.T.	230
H186e1	362.9	950	18.536	80.68	1.0.T.	230
H286e1	362.9	750	17.719	76.58	1.0.T.	231
H386e1	362.9	520	16.521	70.19	1.0.T.	235

Tab. 5.18

FILE	T K	p bar	$\frac{A \cdot 1E07/D}{cm/cm}$	$\frac{c \cdot 1E03}{g \cdot cm^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
H946e1	343.3	600	17.013	15.10	KMBSCH	1127
H156e1	343.3	280	13.797	12.34	KMBSCH	1118
H256e1	343.3	351	14.789	13.22	KMBSCH	1118
H356e1	343.3	265	16.504	14.48	KMBSCH	1140
H556e1	362.9	341	13.301	11.96	KMBSCH	1112
H656e1	362.9	400	14.242	12.68	KMBSCH	1123
H756e1	362.9	500	15.341	13.59	KMBSCH	1128
H166e1	362.9	650	16.620	14.61	KMBSCH	1137

Tab. 5.19

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A \cdot 1E07/D}{\text{cm}^2/\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 1E03}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G436e1	323.7	228.5	7.762	6.90	KMBSCH	1125
G536e1	323.7	250.5	8.673	7.71	KMBSCH	1125
G636e1	323.7	300.5	9.563	8.50	KMBSCH	1125
G736e1	323.7	376	9.392	8.35	KMBSCH	1125
G836e1	323.7	489	7.643	6.79	KMBSCH	1125
G936e1	323.7	489	7.711	6.85	KMBSCH	1125
G146e1	323.7	444	7.976	7.09	KMBSCH	1125
G246e1	323.7	204.5	6.154	5.47	KMBSCH	1125

Tab. 5.20

FILE	T K	p bar	$R \cdot 10^{07} / D$ cm/cm	$c \cdot 10^{03}$ g.cm ⁻³	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B \cdot 10^{07} / M}$ cm ³ .g ⁻¹
G516e1	343.3	551.5	10.782	45.93	1.0.T.	235
G126e1	343.3	280.5	3.610	15.36	1.0.T.	235
G226e1	343.3	280.5	16.534	14.69	KMBSCH	1125
G326e1	343.3	310	4.700	20.01	1.0.T.	235
G426e1	343.3	359	6.073	25.86	1.0.T.	235
G526e1	343.3	448	8.737	37.21	1.0.T.	235
G466e1	343.3	241.5	10.260	9.12	KMBSCH	1125
G566e1	343.3	270	14.926	13.26	KMBSCH	1125
G666e1	343.3	270	3.220	13.72	1.0.T.	235
G766e1	343.3	330	5.055	21.53	1.0.T.	235
G866e1	343.3	420	7.976	33.97	1.0.T.	235
G966e1	343.3	550	10.837	46.16	1.0.T.	235
G176e1	343.3	720	12.681	54.00	1.0.T.	235
G276e1	343.3	810	13.006	55.39	1.0.T.	235
G376e1	343.3	770	12.865	54.79	1.0.T.	235
G196u1	343.3	204	6.171	5.49	KMBSCH	1125
G296u1	343.3	230	9.559	8.49	KMBSCH	1125

(Fortsetzung)

Tab. 5.20

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}$
G396u1	343.3	270.5	15.482	13.76	KMBSCH	1125

Tab. 5.21

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{A.1E07/D}{\text{cm/cm}}$	$\frac{c.1E03}{\text{g.cm}^{-3}}$	Spk.ber.	$\frac{\lambda}{B.1E07/M}$ $\frac{\text{cm}^3.\text{g}^{-1}}$
G726e1	362.8	302	4.089	17.42	1.0.T.	235
G826e1	362.8	340	5.983	25.48	1.0.T.	235
G926e1	362.8	379.5	7.972	33.95	1.0.T.	235
G476e1	362.8	320	4.867	20.72	1.0.T.	235
G576e1	362.8	369.5	7.472	31.82	1.0.T.	235
G486e1	362.8	349	6.745	28.73	1.0.T.	235
G586e1	362.8	446.5	12.967	55.22	1.0.T.	235
G686u1	362.8	244.5	7.536	6.70	KMBSCH	1125
G786u1	362.8	288.5	15.816	14.06	KMBSCH	1125
G886u1	362.8	288.5	3.533	15.04	1.0.T.	235
G986u1	362.8	309	4.585	19.53	1.0.T.	235
G937u1	362.8	504	16.350	69.63	1.0.T.	235
G147u1	362.8	571	21.551	91.79	1.0.T.	235
G247u1	362.8	563	21.448	91.35	1.0.T.	235

Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 2.1 Gemessene Materialkonstanten bei Raumtemperatur
- Tab. 3.1 Zusammenstellung des Temperatur- und Druckbereiches sowie der Gleichgewichtstypen der untersuchten binären Systeme
- Tab. 4.1 Dampfdruckdaten und Molvolumina des flüssigen Decans sowie die aus zwei Datentripeln (p , T , V_m^l) berechneten Reinstoffparameter
- Tab. 4.2 Die Parabelkoeffizienten der isothermen Abhängigkeit $\log(c_2^g)$ von der Dichte des reinen CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen
- Tab. 5.1 Der Quotient aus molarem Absorptionskoeffizienten und Molmasse des Decans B^λ/M im ersten Obertonbereich der C-H-Streckschwingung im komprimierten CO_2 bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Konzentrationen
- Tab. 5.2 Löslichkeit des Decans in der Gasphase für das System Decan + CO_2 bei 343.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.3 Konzentration des Decans in der flüssigen Phase für das System Decan + CO_2 bei 343.0 K und verschiedenen Drücken

- Tab. 5.4 Löslichkeit des Decans in der Gasphase für das System Decan + CO_2 bei 362.5 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.5 Konzentration des Decans in der flüssigen Phase für das System Decan + CO_2 bei 362.5 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.6 Konzentration des Decans in der Gasphase für das System Decan + CO_2 bei 382.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.7 Konzentration des Decans in der flüssigen Phase für das System Decan + CO_2 bei 382.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.8 Konzentration des Decans in der Gasphase für das System Decan + CO_2 bei 402.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.9 Konzentration des Decans in der flüssigen Phase für das System Decan + CO_2 bei 402.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.10 Der Quotient aus molarem Absorptionskoeffizienten und Molmasse des Adamantans B^λ/M im ersten Obertonbereich der C-H-Streckschwingung im komprimierten CO_2 bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Konzentrationen

- Tab. 5.11 Der Quotient B^{λ}/M im Kombinationsschwingungsbereich für Adamantan im komprimierten CO_2 bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Konzentrationen
- Tab. 5.12 Der Quotient B^{λ}/M im Kombinationsschwingungsbereich ohne Grundlinienkorrektur für das System Adamantan + CO_2 bei 418 K sowie verschiedenen Drücken und Konzentrationen
- Tab. 5.13 Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO_2 bei 343.0 K in Funktion des Druckes
- Tab. 5.14 Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO_2 bei 362.5 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.15 Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO_2 bei 382.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.16 Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO_2 bei 402.0 K und verschiedenen Drücken
- Tab. 5.17 Der Quotient aus molarem Absorptionskoeffizienten und Molmasse des Octacosans B^{λ}/M im ersten Obertonbereich der C-H-Streckschwingung im komprimierten CO_2 bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und Konzentrationen
- Tab. 5.18 Der Quotient B^{λ}/M für Octacosan im komprimierten CO_2 im Kombinationsschwingungsbereich bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und Konzentrationen

Tab. 5.19 Löslichkeit des festen Octacosans im komprimierten CO_2 bei 323.7 K und verschiedenen Drücken

Tab. 5.20 Konzentration des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase bei 343.0 K und verschiedenen Drücken

Tab. 5.21 Konzentration des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase bei 362.5 K und verschiedenen Drücken

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1.1 pTx-Darstellung eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase
- Abb. 1.2 Ein Teil des pTx-Bakhuys-Roozeboom-Phasendiagramms für binäre Systeme
- Abb. 1.3 $p(T)$ -Projektion der Abb. 1.2
- Abb. 1.4 Zwei isotherme $p(x)$ -Schnitte bei der Temperatur T_1 sowie T_{UCEP} in Abb. 1.2
- Abb. 1.5 $p(T)$ -Projektion des dreidimensionalen Phasendiagramms binärer ($CO_2 + C_nH_{2n+2}$)-Systeme für $n \geq 20$
- Abb. 1.6 $p(x)$ -Isotherme bei den in Abb. 1.5 eingezeichneten Temperaturen T_1 , T_2 und T_3
- Abb. 1.7 pTx-Darstellung eines binären Systems mit Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebiet
- Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Gesamtapparat
- Abb. 2.2 Vertikaler Schnitt durch die optische Hochdruckzelle
- Abb. 2.3 Loser Flansch
- Abb. 2.4 Zweiteiliger Trennkolben

- Abb. 2.5 Der obere Teil der Hochdruckzelle mit Membranbalg als Trennsystem
- Abb. 2.6 Draufsicht der Spulenordnung um die Hochdruckzelle
- Abb. 2.7 Das kurzwellige und das langwellige Maximum mit der jeweiligen Anpassungsparabel im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung
- Abb. 2.8 Die als Maß für die Konzentration herangezogene Fläche des Absorptionsspektrums, hier im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung des Systems Decan + CO₂
- Abb. 2.9 Veranschaulichung des Arbeitsprinzips am Beispiel einer Untersuchung eines Flüssig-Gas-Gleichgewichts
- Abb. 2.10 Der in einer Fensterbohrung eingebaute Spülsatz
- Abb. 3.1 Konzentrationsabhängigkeit des molaren Absorptionskoeffizienten des Decans im komprimierten CO₂ im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung
- Abb. 3.2 Typische Absorptionsspektren des Systems Decan + CO₂ in der flüssigen sowie in der gasförmigen Phase im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung

- Abb. 3.3 Halblogarithmische $p(c)$ -Auftragung des Flüssig-Gas-Gleichgewichts für das System Decan + CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.4 Der Einfluß der Dichte des komprimierten CO_2 auf die in der Gasphase erreichte Löslichkeit des Decans bei vier verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.5 Der Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Decans im komprimierten CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.6 Typische Absorptionsspektren des Adamantans und Octacosans
- Abb. 3.7 Die Abhängigkeit des bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachteten molaren Absorptionskoeffizienten des Adamantans in CO_2 von der Konzentration
- Abb. 3.8 Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Adamantans im komprimierten CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.9 Einfluß der Dichte des CO_2 auf die Löslichkeit des Adamantans bei vier verschiedenen Temperaturen

- Abb. 3.10 Halblogarithmische Auftragung für den Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Adamantans in komprimiertem CO_2 bei vier verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.11 Der bei verschiedenen Drücken und Temperaturen beobachtete Quotient $\frac{\lambda}{M}$ im 1.O.T.-Bereich der C-H-Streckschwingung für Octacosan in CO_2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Octacosans
- Abb. 3.12 Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Octacosans in der mit einer festen oder fluiden Phase im Gleichgewicht stehenden fluiden Phase
- Abb. 3.13 Einfluß der Dichte des komprimierten CO_2 auf die Löslichkeit des Octacosans in der an CO_2 reicheren Phase bei drei verschiedenen Temperaturen
- Abb. 3.14 Einfluß des Druckes auf den Enhancementfaktor des Octacosans durch das komprimierte CO_2 bei drei verschiedenen Temperaturen
- Abb. 4.1 p(c)-Diagramm des Systems Decan + CO_2 bei 382 K
- Abb. 4.2 p(c)-Diagramm des Systems Decan + CO_2 bei 343 K

Abb. 4.3 $p(c)$ -Diagramm des Systems Decan + CO_2 bei
362.5 K

Abb. 4.4 $p(c)$ -Diagramm des Systems Decan + CO_2 bei
382 K

Abb. 4.5 $p(c)$ -Diagramm des Systems Decan + CO_2 bei
402 K

Abb. 4.6 $p(c^g)$ -Diagramm des Systems Adamantan + CO_2
bei 343 K

Abb. 4.7 $p(c^g)$ -Diagramm des Systems Adamantan + CO_2
bei 382 K

Abb. 4.8 Einfluß der Dichte des CO_2 auf die Löslich-
keit des Adamantans in komprimiertem CO_2
bei vier verschiedenen Temperaturen

Verzeichnis der Lieferfirmen

- F 1 Varian, Monrovia, Cal., USA
- F 2 Alzmetal, Altenmarkt/Alz-Obb.
- F 3 Gebr. Grohmann, Löhne i.W.
- F 4 Badische Industrie Edelstein GmbH, Elzach/Schwarzwald
- F 5 Metallschlauchfabrik, vorm. Witzemann GmbH, Pforzheim
- F 6 Wacker Chemie GmbH, München
- F 7 Nova-Werke AG, Effretikon, Schweiz
- F 8 High Pressure Equipment, Erie, Pennsylvania, USA
- F 9 Dreyer, Rosenkranz & Droop AG, Hanover
- F 10 Hattinger Baldwin Meßtechnik GmbH, Darmstadt
- F 11 F. Krupp Hüttenwerke, Essen
- F 12 Dynamoblechfabrik Walter Hagen, Bochum-Wattenscheid
- F 13 Karl Roth KG, Karlsruhe
- F 14 Lauda-Meßgerätewerk, Lauda/Tauber
- F 15 Keithley Instruments GmbH, München
- F 16 Hewlett-Packard, Geneva, Switzerland
- F 17 Messer-Griesheim, Düsseldorf
- F 18 Agefko Kohlensäure-Industrie GmbH, Düsseldorf
- F 19 EGA-Chemie GmbH & Co. KG, Steinheim
- F 20 Fluka, Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm
- F 21 Heise Bourdon Tube Company, Inc. Newton Conn., USA
- F 22 A. Schnorr KG, Maichingen, Stuttgart

Literaturverzeichnis

- 1 K.H.Peter, Dissertation, Universität Bochum, 1974
K.H. Peter, R. Paas, G.M. Schneider, J. Chem. Thermodynamics 8, 731(1976)
- 2 R. Paas, Dissertation, Universität Bochum, 1977
R. Paas, G.M. Schneider, J. Chem. Thermodynamics 11, 267(1979)
- 3 Z. Alwani, Dissertation, TH Karlsruhe, 1969
Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 294(1969)
- 4 Z. Alwani, Rev. Sci. Instrum. 49, 944(1978)
Z. Alwani, R. Eggers, DBP 2936577(1981)
- 5 G. J. Lewis, W.F. Sherman, J. Phys. E 7, 300(1974)
- 6 H.D. Lüdemann, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 455(1967)
- 7 K. Bröllos, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 296(1974)
- 8 M. Brown, J. Phys. E 6, 639(1973)
- 9 C.D. Clark, R.J. Weddlake, J. Phys. E 6, 43(1973)
- 10 D.M. Gruen, et. al., Rev. Sci. Instrum. 39, 197(1968)
- 11 F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 847(1971)
- 12 C.O. Leiber, A. Weller, Chem. Ing. Tech. 39, 563(1967)
- 13 A.A. Stadtmüller, M.Sc. Thesis, University of London(1975)
- 14 W.J. Le Noble, R. Schlott, Rev. Sci. Instrum. 47, 770(1976)
- 15 K. Noack, Spectrochim. Acta 24A, 1917(1968)
- 16 P. Laporte, Rev. Sci. Instrum. 45, 1386(1974)

- 17 W. Rigby, et.al. , J. Phys. E 3, 572(1970)
- 18 E. Peters, J.J. Byerley, Rev. Sci. Instrum. 34 819(1963)
- 19 W.C. Waggener, et.al. , Nucl. Sci. Eng. 24, 336(1966)
- 20 D.H. Liebenberg, R.L. Mills, J.C. Bronson, J. Appl. Phys. 45, 741(1974)
- 21 J.L. Robertson, S.E. Babb Jr. , G.J. Scott, J. Chem. Phys. 50, 2160(1969)
- 22 H.H. Buchter: Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
- 23 E. Klapp: Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau, Werner Verlag, Düsseldorf, 1970
- 24 J.H. Faupel in
R.W. Nichols: Pressure Vessel Engineering Technology,
Applied Science Publishers, London, 1971
- 25 I. Szabo: Höhere Technische Mechanik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977
- 26 L.E. Brownell, E.H. Young: Pressure Equipment Design, Vessel Design, New York, J. Wiley & Sons 1959
- 27 C.W. Wegst: Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel, Wegst KG 1977
- 28 Dubbels, Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981
- 29 P.W. Bridgman: The Physics of High Pressure, Bell and Sons, London 1958
- 30 C. Josefiak, Dissertation, Universität Bochum, 1978
- 31 T.C. Poulter, Phys. Rev. Lett. 35, 297(1930);
Phys. Rev. 40, 860(1932)

- 32 O. Fratschner: Maschinenelemente, Verlag W. Girardet, Essen 1967
- 33 R. Jockers, Dissertation, Universität Bochum, 1976
- 34 R. Landau, Dissertation, Universität Bochum, 1980
- 35 G. Götze, Dissertation, Universität Bochum, 1976
- 36 J. Fournier, J.M. Besson, Rev. Phys. Appl. 5, 333(1970)
- 37 Köhler-Rögnitz: Maschinenteile Teil 1, Teubner Verlag, Stuttgart, 1960
- 38 W. Kaye, Spectrochim. Acta 6, 257(1954)
W. Kaye, Spectrochim. Acta 7, 181(1955)
- 39 P.G. Gassman, W.M. Hooker, J. Am. Chem. Soc. 87, 1079 (1965)
- 40 K.B. Whetsel, Appl. Spectrosc. Rev. 2, 1(1968)
- 41 Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 294(1969)
- 42 H. Lentz, E.U. Franck, Angew. Chem. 90, 775(1978)
- 43 R. Jockers, R. Paas, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 1093(1977)
- 44 Z. Alwani, Angew. Chem. 92, 633(1980)
- 45 K.G. Liphard, G.M. Schneider, J. Chem. Thermodynamics 7, 805(1975)
K.G. Liphard, Diplomarbeit, Universität Bochum, 1974
- 46 R. Paas, Z. Alwani, E. Horvath, G.M. Schneider, J. Chem. Thermodynamics 11, 693(1979)
- 47 H.M. Lin, H. Kim, K.C. Chao, Fluid Phase Equilib. 7, 181(1981)
- 48 R. Konrad, Dissertation, Universität Bochum, 1982

- 49 M. Buback, A.A. Harfoush, Z. Naturforsch. 38D, 528(1983)
- 50 I. Heym, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1979
- 51 M. Kunz, Z. Chem. 9, 333(1965)
- 52 D. H. Wheeler, Chem. Rev. 59, 629(1959)
D.H. Wheeler, J. Chem. Educ. 37, 234(1960)
- 53 G. Geppert, M. Kunz, J. Prakt. Chem. (4. Reihe) 15,
244(1960)
- 54 W. Brügel: Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
4. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1969
- 55 W.C. Waggener, A.J. Weinberger, R.W. Stoughton,
J. Phys. Chem. 71, 4320(1967)
- 56 M. Buback, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe,
1978
- 57 A. Savitsky, M.J.E. Golay, Anal. Chem. 36, 1627(1964)
- 58 R. Zurmühl: Praktische Mathematik für Ingenieure und
Physiker, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- 59 G. Jordan-Engeln, R. Reutter: Numerische Mathematik für
Ingenieure, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien,
Zürich
- 60 A.S. Wexler, Appl. Spectrosc. Rev. 1, 29(1967)
- 61 Varian Handbook zum Cary 17H
- 62 S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermo-
dynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide.
Pergamon Press, Oxford 1976
- 63 E.E. Wahlstrom, Optical Crystallography, 4th Edition,
Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto
- 64 W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, 10. Aufl.,
VEB Verlag Technik Berlin

- 65 F.A. Jenkins, H.E. White: Fundamentals of Optics,
3rd Edition, McGraw-Hill, New York, St. Louis, San
Francisco, London, Mexico, Sydney, Toronto 1957
- 66 Angew. Chem. Intern. Ed. , 17, 701(1978)
G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke: Extraction with
Supercritical Gases, Verlag Chemie, 1980
- 67 J.B. Hannay, J. Hogarth, Proc. R. Soc. London 29,
324(1879)
- 68 A. Smits, Z. Elektrochem. 9, 663(1903);
Z. Phys. Chem. 51, 193(1905);
Z. Phys. Chem. 52, 587(1905)
- 69 a) G.A.M. Diepen, F.E.C. Scheffer, J. Phys. Chem. 57,
575(1953)
b) C.A. van Gunst, F.E.C. Scheffer, G.A.M. Diepen,
J. Phys. Chem. 57, 578(1953)
c) G.A.M. Diepen, F.E.C. Scheffer, J. Am. Chem. Soc.
70, 4085(1948)
- 70 a) B. Vodar, S. Robin, J. Chem. Phys. 16, 996(1948)
b) S. Robin, B. Vodar, J. Chem. Phys. 18, 1413(1950)
c) S. Robin, J. Chim. Phys. 48, 415(1951)
d) S. Robin, J. Chim. Phys. 49, 1(1952)
e) S. Robin, B. Vodar, Discuss. Faraday Soc. 15,
233(1953)
- 71 J.C. Whitehead, D.F. Williams, J. Inst. Fuel 182(1975)
- 72 P.F.M. Paul, W.S. Wise: The Principles of Gas Extractions,
Pittman Press, 1971

- 73 N. Gangoli, G. Thodos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.
16, 208(1977)
- 74 E. Klesper, W. Hartmann, J. Polym. Sci. Lett. Ed.
15, 707(1977)
J.A. Nieman, L.B. Rogers, Sep. Sci. 10, 517(1975)
- 75 U. van Wasen, I. Swaid, G.M. Schneider, Angew. Chem. ,
Intern. Ed. 92, 585(1980)
- 76 I. Swaid, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
83, 969(1979)
- 77 R. Feist, G.M. Schneider, Sep. Sci. Technol. 17, 261
(1982)
- 78 C. Grimmet, Chem. Ind. (London) 10, 359(1981)
- 79 C.L. Bodkin, B.J. Clarke, T.E. Kavanagh, P.M. Moulder,
J.D. Reitze, R.N. Skinner, J. Am. Soc. Brew. Chem.
38, 137(1980)
- 80 F.R. Sharpe, J. Inst. Brew. 86, 60(1980)
- 81 E. Stahl, E. Schuetz, H.K. Mangold, J. Agric. Food
Chem. 28, 1153(1980)
- 82 E. Stahl, E. Schuetz, Chem. Ing. Tech. 52, 918(1980)
- 83 E. Stahl, K.W. Quirin, H. K.Mangold, Fette, Seifen,
Anstrichm. 83, 472(1981)
- 84 E. Stahl, W. Schilz, Chem. Ing. Tech. 50, 535(1978)
- 85 R. Eggers, Chem. Ing. Tech. 53, 551(1981)
- 86 E. Schröder, F.K. Arend, Faserforschung Textiltech.
27, 135(1976)
E. Schröder, F.K. Arend, Faserforschung Textiltech.
27, 141(1976)

- 87 H.W.B. Roozeboom: Die Heterogenen Gleichgewichte,
Vieweg Verlag, Braunschweig 1901-1918
- 88 R. Vogel: Die Heterogenen Gleichgewichte, Akademische
Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959
- 89 J. Zernike: Chemical Phase Theory, Djakarta, 1955
- 90 E.U. Franck in H. Eyring, D. Henderson and W. Jost
(Edits.): Physical Chemistry (An advanced treatise)
Vol I, Thermodynamics, Academic Press, New York,
London 1971
- 91 J.S. Rowlinson :Liquids and Liquid Mixtures,
Butterworth, 1971
- 92 G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 497 (1966)
G.M. Schneider, in F. Franks(edit.): Water- A Compre-
hensive Treatise, Plenum Press, London 1972
G.M. Schneider, Pure Appl. Chem. 47, 277 (1976)
G.M. Schneider, in M. McGlashan(edit.): Chemical Thermo-
dynamics, Vol. 2, A Specialist Periodical Report, The
Chemical Society, London, 1978
- 93 Fluid Phase Equilib. 10, 135(1983)
- 94 G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70,
10(1966)
G.M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath,
E.U. Franck, Chem. Ing. Tech. 39, 649(1967)
- 95 G.L. Rößling, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1981
- 96 F.W. Nees, M. Buback, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80,
1017(1976)
- 97 H.H. Reamer, B.H. Sage, J. Chem. Eng. Data 8, 508(1963)

- 98 W. Florian, Z. Phys. Chem. (Frankfurt a.M.) 61(5-6), 319(1968)
- 99 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, Springer Verlag, Berlin 1960
- 100 D.S. Ciklis(Tsiklis): Phasentrennung in Gasgemischen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
- 101 A.K. Doolittle, R.H. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 73, 2145(1951)
- 102 J.M.M. Mendonça, Ph.D. Thesis, Imperial College, London, 1979
- 103 A.W. Francis, Ind. Eng. Chem. 45, 2789(1953)
- 104 A.P. Kudchadker, G.H. Alani, B.J. Zwolinski, J. Chem. Rev. 68, 659(1968)
- 105 M. Kamphausen, Dissertation, Universität Bochum, 1976
- 106 G. Brunner, Habilitationsschrift, Erlangen, 1978
- 107 J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 26, 256(1981)
- 108 R. Kaplan, AIChE J. 14, 821(1968)
- 109 API44-Tables, Research Project 44, Amer. Petr. Inst., Thermodynamics Research Center (Texas A&M University)
- 110 R. H. Fowler, E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge 1965
- 111 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, New York 1954

- 112 J. M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, **Prentice-Hall, Inc.**, N. J. 1969
- 113 R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956
- 114 D. A. McQuarrie: Statistical Thermodynamics, **Harper & Row**, New York 1973
- 115 E. A. Guggenheim: Mixtures, **Clarendon Press**, Oxford 1952
- 116 U. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.* 44, 233(1949)
- 117 A. De Mateo, F. Kurata, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 14, 137(1975)
- 118 K. Stead, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 76, 1045(1980)
- 119 U. Deiters, Diplomarbeit, Universität Bochum 1976
U. Deiters, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, 1316(1976)
- 120 D. Zudkevitch, J. Joffe, *AIChE J.* 16, 112(1970)
- 121 D. Zudkevitch, J. Joffe, G. M. Schroeder, *AIChE J.* 16, 496(1970)
- 122 S. Peter, H. Wenzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 331(1972)
- 123 H. Wenzel, S. Peter, *Chem. Ing. Techn.* 43, 15(1971)
- 124 U. Deiters, Dissertation, Universität Bochum, 1979
- 125 R. N. Lichtenthaler: Measurements and Calculations of Phase Equilibria in the System Ethan+Hexadecan, Contribution to the 7th International Seminar on Applied Thermodynamics, Dortmund, 1983

- 126 G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27, 1197(1972)
G. Soave, Chem. Eng. Sci. 34, 225(1979)
- 127 P. H. van Konynenburg, Dissertation, University of California, Los Angeles 1968
- 128 B. Chu: Molecular Forces, J. Wiley & Sons, London 1967
- 129 S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem. Ing. Techn. 46, 623(1974)
- 130 S. Peter, H. Wenzel, Chem. Ing. Techn. 43, 856(1971)
S. Peter, H. Wenzel, Chem. Ing. Techn. 45, 573(1973)
- 131 H. Hoffmann, H. Hofmann: Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 132 M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, J. Chem. Phys. 8, 334(1940)
- 133 S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Ethylene. Butterworths, London 1974
S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Argon, Butterworths, London 1971
- 134 A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, Angew. Chem. 94, 170(1982)
- 135 J. S. Rowlinson, M. J. Richardson, Adv. Chem. Phys. Vol. II, s. 85(1959)
- 136 E. U. Franck, Z. Phys. Chem. N. F. 6, 345(1956)
- 137 H. Bradley, Jr. and A. D. King, Jr., J. Chem. Phys. 52, 2851(1970)

- 138 R. A. van Leer, M. E. Paulaitis, J. Chem. Eng. Data
25, 257 (1980)
- 139 T. Ito, Acta Cryst. B29, 364 (1973)
- 140 C. W. F. T. Pistorius, H. C. Snyman, Z. Phys. Chem.
N. F. 43, 278 (1964)
- 141 M. G. Broadhurst, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect.
A66, 241 (1962)
- 142 C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel: Physik,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974
- 143 B. Koppitz, Diplomarbeit, Universität Bochum 1973
- 144 B. Koppitz, A. Würflinger, Colloid Polymer Sci. 252,
999 (1977)
- 145 D. Nickel, Diplomarbeit, Universität Bochum, in
Vorbereitung

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und viele wertvolle Hinweise und Diskussionen bei ihrer Anfertigung.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferats und zahlreiche nützliche Hinweise.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. U. Deiters bedanken für seine wertvolle Unterstützung bei der Korrelation der Meßergebnisse und zahlreiche anregende Diskussionen.

Herrn D. Sojka, dem Leiter der feinmechanischen Werkstatt sowie seinen Mitarbeitern gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. R. Konrad danke ich für die nützlichen Hinweise besonders bei der Lösung einiger Elektronikfragen.

Herrn H. Rayess, Herrn D. Rösener und Herrn J. Masuch danke ich für die Anfertigung zahlreicher Abbildungen.

Nich zuletzt danke ich allen Institutsangehörigen, deren Hilfe ich in Anspruch nehmen konnte.

Lebenslauf

Issam Swaid

4.11.1950 in Syrien geboren
 Mutter: Hameeda Swaid
 Vater : Husni Swaid

1956-1962 Volksschule in Damaskus

1962-1968 Gymnasium in Damaskus

Juli 1968 Reifeprüfung in der Fachrichtung
 Naturwissenschaften

Nov. 1968 Beginn des Studiums des Faches "angewandte
 Chemie" an der Universität Damaskus

Nov. 1972 Bachelor of Chemical Sciences

1972-1973 Tätigkeit als Gymnasialhilfslehrer in
 Damaskus

WS 1973/74 Beginn des Studiums an der Ruhr-Universität
 Bochum mit den Sprachkursen

April 1976 Vordiplom an der Abteilung für Chemie

Febr. 1979 Diplomarbeit: "Bestimmung der binären
 Diffusionskoeffizienten von Benzol und
 Benzolderivaten in Überkritischem CO_2 in
 Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei
 160 bar und 330 K"

ab Juli 1979 Doktorarbeit

seit Sept. verheiratet
1983

